Umsetzung nicht enolisierbarer cyclischer α-Dicarbonylverbindungen mit Diazoalkanen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Inge Mußler
aus Fischbach (Saar)

Saarbrücken 1968

1969

Umsetzung nicht enolisierbarer cyclischer α-Dicarbonylverbindungen mit Diazoalkanen

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Inge Mußler
aus Fischbach (Saar)

Saarbrücken 1968

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Januar 1969

Der Dekan: Prof. Dr. H.D. Dietze
Berichterstatter: Prof. Dr. B. Eistert
Prof. Dr. M. R. F. Ashworth

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom Februar 1967 bis Juli 1968 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. B. Eistert im Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. B. Eistert, danke ich für das Thema der Arbeit und die verständnisvolle Hilfe und Unterstützung bei der Durchführung.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

A. Einleitung und Problemstellung 3

B. Versuchsergebnisse 7

I. Versuche mit 3,3-Dimethylindandion(1,2) 7

1. Darstellung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) 7
2. Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Diazomethan 8
   a) Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Diazomethan in Äther 9
   b) Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Diazomethan "in situ" 11
3. Umsetzung von 4,4-Dimethyltetralindion(1,3) mit Tosylazid 11
4. Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Diazoäthan 13
5. Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Phenyldiazomethan 16
6. Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Diazoessigester 19
7. Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit ω-Diazoacetophenon 19

II. Versuche mit 3,3-Diphenylindandion(1,2) 23

1. Darstellung der Ausgangsverbindung 23
2. Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Diazomethan 25
   a) Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Diazomethan in Methanol 25
   b) Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Diazomethan in Äther 33
   c) Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Diazomethan unter Zusatz von LiCl 37

Seite

3. Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Diazoäthan 39

4. Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Aceton und Acetophenon 39

5. Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Diazoessigester 42

6. Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit ω-Diazoacetophenon 48

III. Reaktion von Triketoindan mit Diazoessigester und ω-Diazoacetophenon 5o

C. Zusammenfassung 54

D. IR- und NMR-Spektren 56

E. Experimenteller Teil 63

I. Versuche mit 3,3-Dimethylindandion(1,2) 63

II. Versuche mit 3,3-Diphenylindandion(1,2) 74

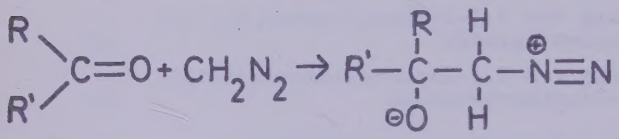
III. Versuche mit Triketoindan 89

F. Verzeichnis neuer Verbindungen 93

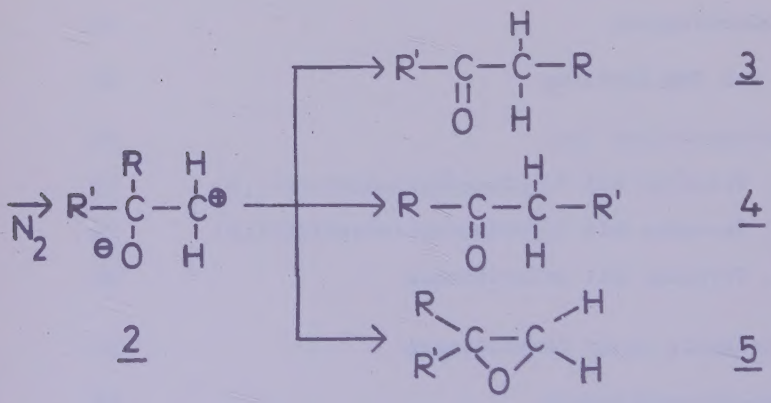
G. Literaturverzeichnis 97

A. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Carbonylverbindungen reagieren mit aliphatischen Diazoverbindungen nach folgendem von F. Arndt und B. Eistert (1) aufgestelltem Schema:



1



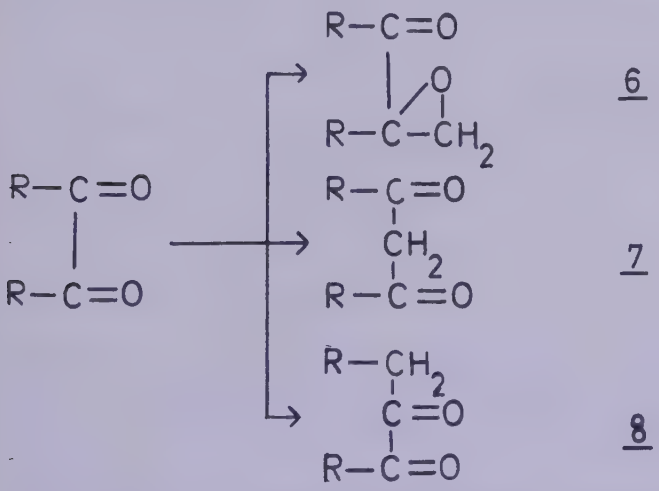
2 3 4 5

Der einleitende Schritt besteht danach in der Einlagerung des nucleophilen Diazo-C-atoms in die aufgerichtete Carbonylgruppe. Das dabei entstehende Zwitterion 1 verliert dadurch die für seine Stabilität notwendige Mesomerie und spaltet Stickstoff ab. Das verbleibende Carbeniumzwitterion 2 cyclisiert entweder zu einem Epoxid 5, oder es bildet unter anionotroper Wanderung von R oder R' eine homologe Carbonylverbindung (3 oder 4).

Bei der Einwirkung von Diazoalkanen auf α-Dicarbonylverbindungen sind die Reaktionsmöglichkeiten erheblich größer, da

der Angriff des Diazomethans sowohl an einer Carbonylgruppe allein als auch an beiden erfolgen kann.

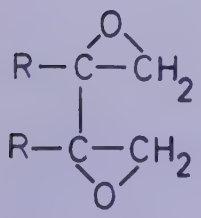
Die Reaktion mit einer CO-Gruppe kann zu einem Epoxid 6 oder zu homologen α-(8) oder β-Dicarbonylverbindungen (7) führen.



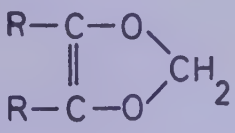
Die α- oder β-Dicarbonylverbindungen können erneut mit Diazoalkanen zu Epoxiden oder höheren Ketonen reagieren.

Da sie jedoch enolisierbar sind, werden sie meist durch überschüssiges Diazomethan zu den entsprechenden Enoläthern methyliert und so der weiteren Homologisierung entzogen.

Beim Angriff des Diazomethans an beiden CO-Gruppen können Bisepoxide 9 oder Dioxole 10 entstehen.

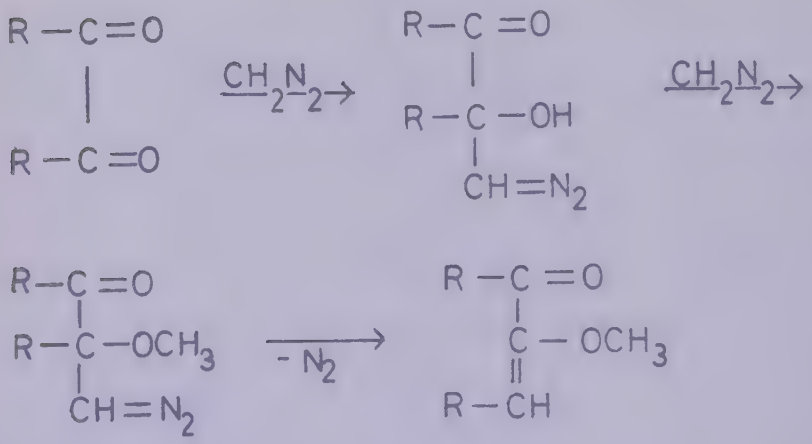


9



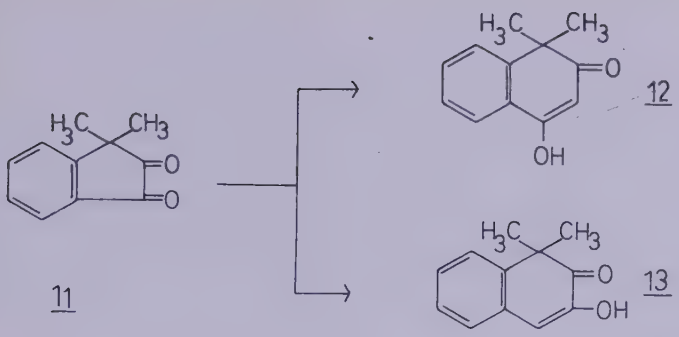
10

Die Bildung von Enoläthern kann möglicherweise auch über das "aldolartige Additionsprodukt" erfolgen, wobei zunächst die OH-Gruppe des Additionsproduktes methyliert wird und dann erst Stickstoffabspaltung und Umlagerung eintritt.

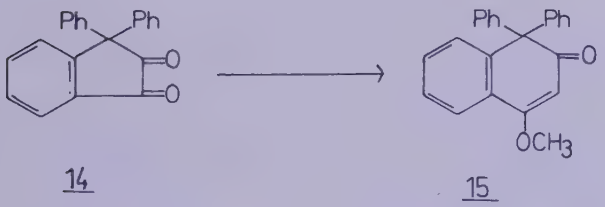


M. El-Chahawi (2) erhielt nämlich bei der Umsetzung von Fluorenon mit Diazomethan sogar in Gegenwart von Kalilauge, die eine Weitermethylierung der entstandenen Reaktionsprodukte infolge Enolatbildung ausschließt, fast ausschließlich den ringerweiterten Enoläther, das 9-Methoxyphenanthren.

In meiner Diplomarbeit (3) konnte ich zeigen, daß bei der Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) 11 mit Diazomethan Homologisierung eintritt, die in diesem Falle zur Ringerweiterung führt. Die Einschiebung des Diazo-C-atoms erfolgte sowohl zwischen die beiden Carbonylgruppen als auch zwischen den Benzolkern und die ihm benachbarte CO-Gruppe.



Beim 3,3-Diphenylindandion(1,2) 14 konnte H.K. Witzmann (4) dagegen nur Ringerweiterung zum β.-Diketon, das durch überschüssiges Diazomethan in den Enoläther übergeführt wurde, beobachten.



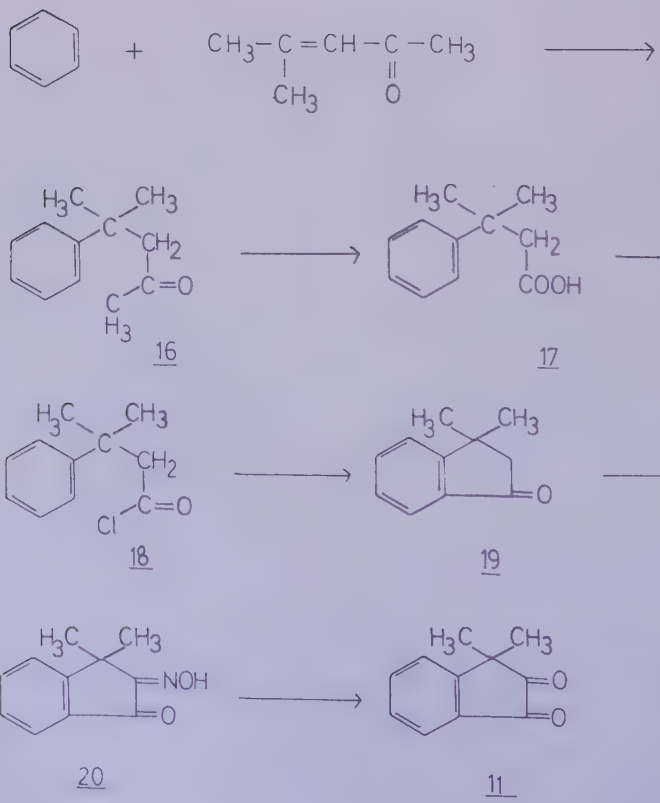
In der vorliegenden Arbeit sollte weiteres Untersuchungsmaterial über die Einwirkung von Diazoalkanen sowie Diazoessigester auf 3,3-Dimethylindandion(1,2) und 3,3-Diphenylindandion(1,2) erbracht werden. Außerdem sollten die von B.Eistert und R. Müller (5) bereits beschriebenen Reaktionen von Triketoindan mit Diazoessigester und Diazoketonen überprüft werden.

B. VERSUCHSERGEBNISSE

I. Versuche mit 3,3-Dimethylindandion(1,2)

1. Darstellung von 3,3-Dimethylindandion(1,2)

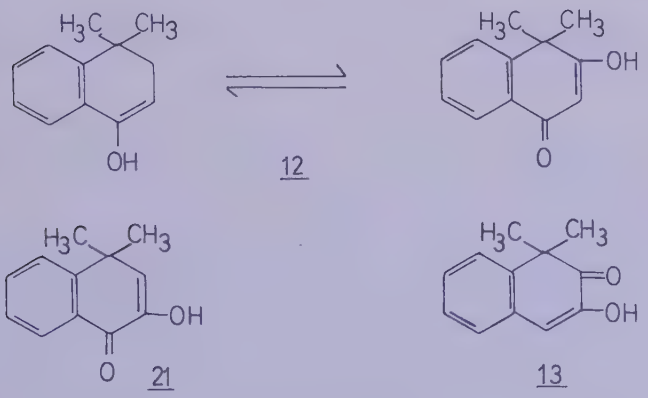
Das 3,3-Dimethylindandion(1,2) wurde nach einer Vorschrift von C.F. Koelsch und C.D. Le Claire (6) über folgende Stufen hergestellt:



Benzol wurde mit Mesityloxid in einer Friedel-Crafts-Reaktion zum β-Phenylisobutylmethylketon 16 umgesetzt und anschließend mit Na-hypochloritlösung zur β-Phenylisovaleriansäure 17 oxidiert. Nach Säurechloridbildung durch PCl_5 erfolgte in einer intramolekularen Friedel-Crafts-Reaktion der Ringschluß zum 3,3-Dimethylindanon(1) 19. Durch Einwirkung von Isoamylnitrit in alkalischer Lösung entstand das 2-Oximino-3,3-dimethylindanon(1) 20, das unter Zusatz von Formaldehyd zum orangefarbenen 3,3-Dimethylindandion(1,2) 11 vom Fp 96 - 97° hydrolysiert wurde.

2. Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Diazomethan

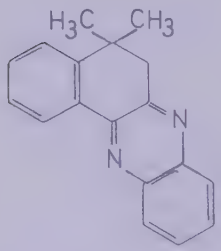
Bei der Einwirkung von Diazomethan auf 3,3-Dimethylindandion(1,2) 11 konnten je nach den Reaktionsbedingungen alle drei möglichen Ringerweiterungsprodukte 12, 13, 21, die eine CH_2-Gruppe mehr als das Ausgangsdiketon enthielten, isoliert werden.



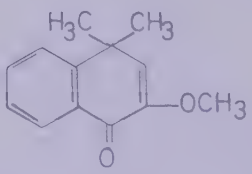
Das β-Diketon 12 wurde hier - wie auch allgemein bei der Umsetzung mit anderen Diazoalkanen - aufgrund seiner größeren Acidität als vinyloge Carbonsäure mit Na_2CO_3-Lösung von den α-Diketonen 13 und 21 abgetrennt, die sich erst in Natronlauge lösten.

a) Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Diazomethan in Äther

Bei der Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Diazomethan in Äther hatte R. Müller (7) ein Öl erhalten, das mit methanolischer $FeCl_3$-lösung eine violettbraune Farbreaktion gab, aus dem er jedoch keine kristalline Verbindung isolieren konnte. Da er aber durch Reaktion dieses Öls mit o-Phenylendiamin das bereits bekannte Chinoxalinderivat 22, das 2,2-Dimethyl-3,4-benzo-1,2-dihydrophenazin (8), sowie durch Umsetzung mit Dimethylsulfat die ebenfalls bekannte Methoxyverbindung 23, das 4,4-Dimethyl-1-keto-2-methoxy-1,4-dihydronaphthalin (9), gewinnen konnte, schloß er auf die Anwesenheit des ringerweiterten α-Diketons, des 4,4-Dimethyltetralindions(1,2) 21.



22



23

Bei der Nacharbeitung dieser Versuche ließ ich auf eine Suspension von 3,3-Dimethylindandion(1,2) in Äther etwa 15 Minuten lang eine ätherische Diazomethanlösung einwirken. Ich erhielt nach Absaugen des Lösungsmittels ebenfalls ein Öl, das mit methanolischer $FeCl_3$-lösung eine braun-violette Farbreaktion gab. Durch Behandeln des Öls mit Natriumcarbonatlösung und anschließendes Ansäuern konnten 21 % ringerweitertes β-Diketon 17 isoliert werden. Die Verbindung hatte ich bereits in meiner Diplomarbeit (7) bei der Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Diazomethan durch Abfangen des Ring-

erweiterungsproduktes als K-Enolat und anschließendes Ansäuern in 56 %iger Ausbeute erhalten. Das β-Diketon gab mit methanolischer $FeCl_3$-lösung erwartungsgemäß keine Farbreaktion.

Das IR-Spektrum zeigtedie für kristalline transfixierte β-Diketon-Enole typischen OH-Absorptionsbereiche zwischen 4,22 μ (236o cm^{-1}) und 3,56 μ (28oo cm^{-1}) und zwischen 5,82 μ (1715 cm^{-1}) und 4,82 μ (2o75 cm^{-1}) sowie bei 6,29 μ (1589 cm^{-1}) eine etwas verbreiterte CO-Bande.

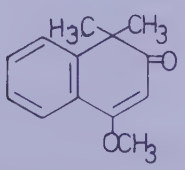
Durch Behandeln des zurückbleibenden Öles mit Natronlauge und anschließendes Ansäuern wurde in 24 %iger Ausbeute das ringerweiterte α-Diketon 21 vom Fp 57 - 58°, das 4,4-Dimethyltetralindion(1,2) isoliert.

Das Produkt war bereits von N.H. Cromwell, H.H. Eby und D.B. Capps (8) sowie von G. Wittig und H. Heyn (1o) auf zwei voneinander verschiedenen Synthesewegen hergestellt worden.

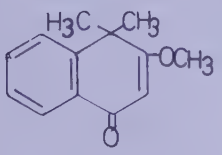
Das α-Diketon gab eine violett-braune $FeCl_3$-Reaktion und reagierte mit o-Phenylendiamin zum entsprechenden Chinoxalin 22 (8).

Das IR-Spektrum zeigte bei 3,o1 μ (3322 cm^{-1}) eine scharfe OH-Bande sowie bei 6,12 μ (1634 cm^{-1}) eine Carbonylbande.

Der nach der Abtrennung des β- und α-Diketons 12 und 21 erhaltene Rückstand wurde zur Verseifung der vermuteten Enoläther 24 drei Stunden mit Salzsäure unter Rückfluß gekocht. Nach der Aufarbeitung über das Na-enolat konnten noch weitere 13 % β-Diketon 12 isoliert werden. Das Öl hatte also Enoläther 24 enthalten. Die Gesamtausbeute an 12 war jedoch mit 34 % geringer als bei der Diazomethanumsetzung in Gegenwart von KOH (3).



bzw.



24

b) Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Diazomethan "in situ" (11, 12)

Die Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Diazomethan "in situ" habe ich bereits in meiner Diplomarbeit erwähnt. Hier gelang mir nun, eine bessere Trennungsmethode für das entstandene α- und β-Diketon zu finden:

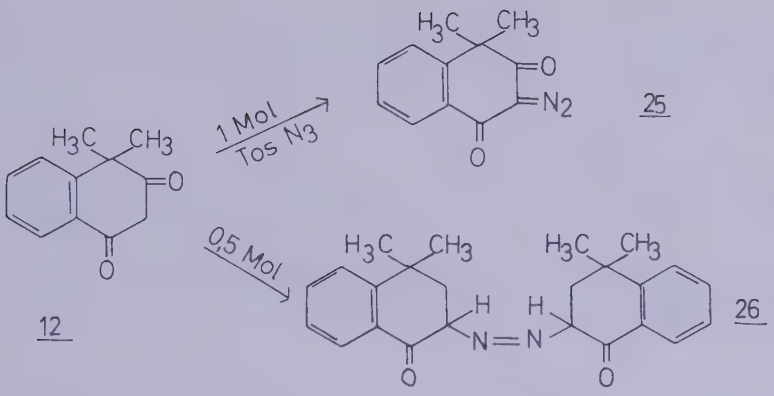
Bei der Einwirkung von Nitrosomethylharnstoff auf eine Lösung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) in methanolischer KOH und bei anschließendem Ansäuern erhielt ich ein Öl, das eine braunviolette Farbreaktion gab. Durch Behandeln dieses Öls mit Natriumcarbonatlösung konnte ich beim Ansäuern der wässrigen Lösung 24 % β-Diketon 12 isolieren; bei der Extraktion des zurückbleibenden Öls mit Natronlauge und bei anschließendem Ansäuern fielen 34 % des α-Diketons 13, des 4,4-Dimethyltetralindions(2,3),an. Das α-Diketon gab mit methanolischer $FeCl_3$-lösung eine violett-braune Farbreaktion. Mit o-Phenylendiamin fand keine Reaktion statt.

Das IR-Spektrum zeigte bei 3,0 µ (3333 cm^{-1}) eine scharfe OH-Bande und bei 6,13 µ (1631 cm^{-1}) eine Carbonylbande.

3. Umsetzung von 4,4-Dimethyltetralindion(1,3) mit Tosylazid

Durch Diazogruppenübertragung mit Tosylazid (13, 14) auf das bei der Ringerweiterung mit Diazomethan erhaltene β-Diketon, das 4,4-Dimethyltetralindion(1,3) 12, konnten je nach der Menge der eingesetzten Diazokomponente zwei verschiedene Produkte isoliert werden.

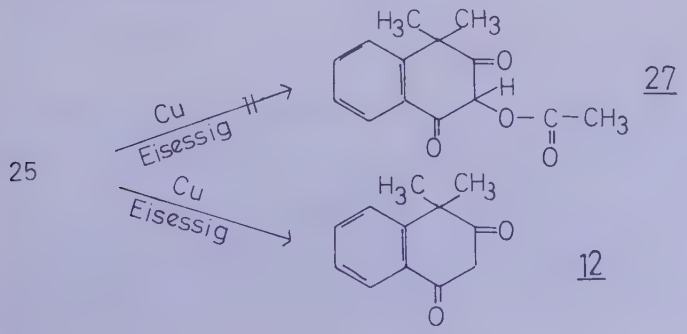
Die Einwirkung von 1 Mol Tosylazid unter Verwendung von Triäthylamin als Base führte in 75 %iger Ausbeute zu dem 2-Diazo-4,4-dimethyltetralindion(1,3) 25.



Das IR-Spektrum weist bei 4,69 µ (2132 cm^{-1}) eine starke Diazobande, bei 6,1 µ (1639 cm^{-1}) eine etwas verbreiterte Carbonylbande auf.

Die kupferkatalysierte Verkochung von 25 in Ameisensäure bzw. Essigsäure lieferte nicht das in Analogie zum 2-Diazoindandion(1,3) (15) erwartete 2-Acyloxy-4,4-dimethyltetralindion(1,3) 27, sondern es entstand unter Stickstoffabspaltung und Reduktion in fast quantitativer Ausbeute das Ausgangsdiketon, das 4,4-Dimethylindandion(1,3) 12.

Ein ähnliches Verhalten konnte H. Schwall (16) bei der kupferkatalysierten Verkochung von 2-Diazo-perinaphthindandion(1,3) in Eisessig beobachten, die unter Stickstoffabspaltung zum Perinaphthindandion(1,3) führte.

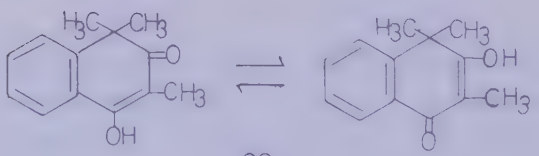


Die Umsetzung von 4,4-Dimethyltetralindion(1,3) 12 mit o,5 Mol Tosylazid unter Verwendung von Piperidin als Base lieferte in 87 %iger Ausbeute das 4,4,4',4'-Tetramethyl-2,2'-azotetralindion(1,3) 26 vom Fp 226°.

Das IR-Spektrum zeigte weder NH- noch OH-Absorption; bei 6,o9 µ (1642 cm^{-1}), 6,2o µ (1613 cm^{-1}) und 6,39 µ (1565 cm^{-1}) finden sich starke Banden, von denen die erstere bei 6,o9 µ (1642 cm^{-1}) wahrscheinlich als Carbonylbande angesprochen werden kann.

4. Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Diazoäthan

Bei der Einwirkung von Diazoäthan auf 3,3-Dimethylindandion(1,2) trat Ringerweiterung zum β-Diketon auf (3). Das 2,4,4-Trimethyltetralindion(1,3) 28 vom Fp 133° konnte in 64 %iger Ausbeute isoliert werden. Auch in diesem Falle wurde die Enolätherbildung durch Arbeiten in wässriger KOH verhindert.



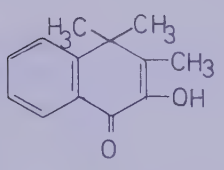
28

Wurde Dimethylindandion(1,2) mit Diazoäthan "in situ" umgesetzt, so erhielt ich zunächst ein Öl, das eine braun-violette $FeCl_3$-Reaktion zeigte. Durch Extraktion mit Natriumcarbonatlösung und anschließendes Ansäuern konnte ich in 47 %iger Ausbeute das ringerweiterte β-Diketon 28 isolieren. Bei der Behandlung des Rückstandes mit Kalilauge erhielt ich nach dem Ansäuern und weiterer Aufarbeitung in

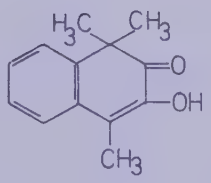
geringer Ausbeute noch eine zweite Substanz, die eine C_2H_4-Gruppe mehr enthielt als das eingesetzte 3,3-Dimethylindandion(1,2) und die mit methanolischer $FeCl_3$-lösung eine dunkelviolette Farbreaktion gab.

Das IR-Spektrum zeigte bei 3,01 μ (3322 cm^{-1}) eine stark ausgeprägte OH-Bande und bei 6,17 μ (1621 cm^{-1}) eine Carbonylbande.

Aufgrund dieser Tatsache müßte eines der beiden isomeren ringerweiterten α-Diketone 29 und 30 entstanden sein.



29



30

Da nach C.F. Koelsch und C.D. Le Claire (6) die 2-Oxogruppe im 3,3-Dimethylindandion(1,2) stärker polarisiert ist als die 1-Oxogruppe, sollte der Angriff des Diazoäthanmoleküls an der aufgerichteten Carbonylgruppe 2 erfolgen und unter Ringerweiterung 29 entstehen. Wie ich jedoch schon bei der analogen Umsetzung mit Diazomethan "in situ" zeigen konnte, kann die Einlagerung des Diazoalkanmoleküls auch an der 1-ständigen Carbonylgruppe, die als Benzoyl-CO-Gruppe sogar eine geringe Mesomeriestabilisierung aufweist, stattfinden.

Eine Entscheidung zugunsten von 30 brachte das NMR-Spektrum:

Das bei τ = 7,62 ppm auftretende Singulett ist den Methylprotonen der Enolgruppe (CH_3-C=C-) in 30 zuzuordnen. Im Falle der Formel 29 müßte das Signal für diese Methylprotonen wegen der Elektronendonatorwirkung der beiden benachbarten Methylgruppen bei höherem Feld liegen.

5. Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Phenyldiazomethan

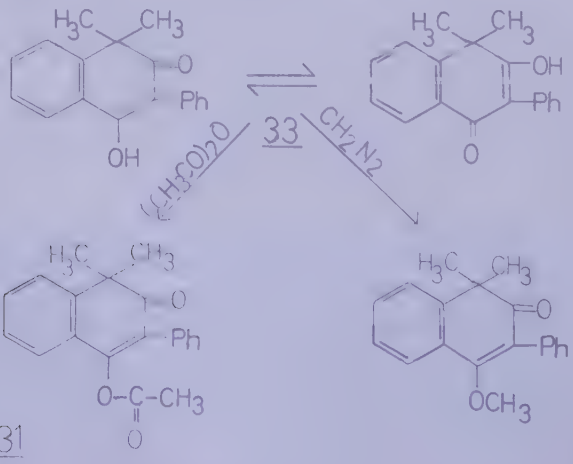
3,3-Dimethylindandion(1,2) wurde mit Phenyldiazomethan "in situ" umgesetzt:

In einer 2,5 molaren methanolischen Kalilauge wurden molare Mengen von 3,3-Dimethylindandion(1,2) gelöst und unter Rühren langsam doppelt molare Mengen von 1-Benzyl-1-nitroso-3-nitroguanidin (17) zugefügt. Nach der Zugabe von Salzsäure wurde das anfallende Öl zunächst mit Natriumcarbonatlösung extrahiert. Beim Ansäuern erhielt ich eine weiße Substanz vom Fp 140°, die keine $FeCl_3$-Reaktion gab und die eine PhCH-Gruppe mehr enthielt als die Ausgangssubstanz.

Im IR-Spektrum war bei 3,01 µ (3322 cm^{-1}) eine OH-Bande, bei 6,07 µ (1647 cm^{-1}) eine etwas verbreiterte Carbonylbande zu sehen.

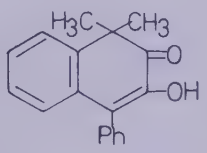
Die Substanz gab mit Acetanhydrid ein Acetylderivat 31 und mit Diazomethan einen Enoläther 32.

Danach mußte das ringerweiterte β-Diketon-Enol, das 4,4-Dimethyl-2-phenyltetralindion(1,3) 33 entstanden sein. (Ausbeute 36 %)



31 32

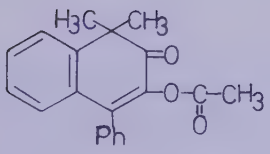
Das bei der Extraktion mit Na_2CO_3-lösung zurückbleibende Öl wurde anschließend mit Natronlauge behandelt. Nach der weiteren Aufarbeitung konnte eine bräunlichgelbe Substanz vom Fp 115° isoliert werden, bei dem es sich um das ringerweiterte α-Diketon, das 4,4-Dimethyl-1-phenyltetralindion(2,3) bzw. seine Enolform 34 (2) handelte.



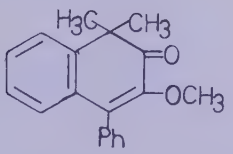
34

Das IR-Spektrum zeigte bei 2,99 µ (3333 cm^{-1}) eine ausgeprägte OH-Bande und bei 6,16 µ (1623 cm^{-1}) eine Carbonylbande.

Die Umsetzung mit Diazomethan führte zum Enoläther 35, mit Acetanhydrid entstand das Acetylderivat 36 (2).



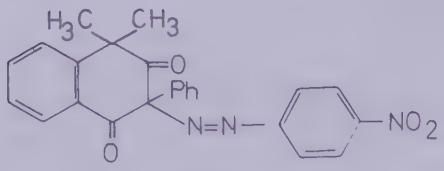
36



35

Einen weiteren Strukturbeweis für die β-Diketonstruktur von 33 brachte die Azokupplung und die anschließende Japp-Klingemann-Spaltung (18, 19). Bekanntlich setzen sich die an der aktiven Methylengruppe monosubstituierten β-Diketone mit Benzoldiazoniumsalzen zu Azoverbindungen um, die dann unter dem Einfluß nucleophiler Agentien eine Japp-Klingemann-Spaltung erfahren.

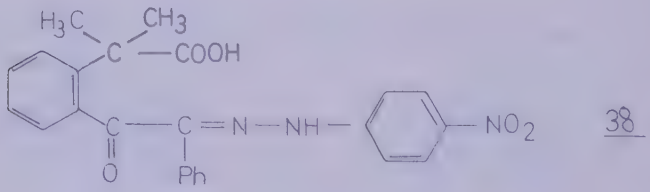
Bei der Kupplung von 33 mit p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung erhielt ich sofort eine gelbe Verbindung 37, die allerdings bei der Umkristallisation aus Äthanol verharzte.



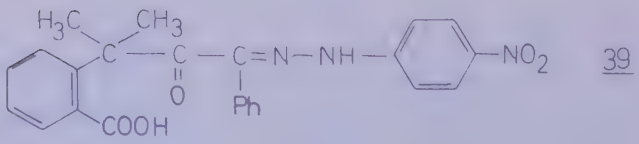
37

Die Einwirkung wässriger Kalilauge auf 37 führte zu einem gelben Produkt vom Fp 210°, das im IR-Spektrum bei 3,12 µ (3205 cm^{-1}) eine scharfe NH-Bande, bei 3,2 - 3,5 µ (3125 bis 2857 cm^{-1}) eine breite OH-Absorption und bei 5,90 µ (1695 cm^{-1}) eine CO-Bande aufwies.

Aufgrund der Analyse sowie der IR-Daten mußte eines der folgenden Spaltungsprodukte 38 und 39 entstanden sein.



38

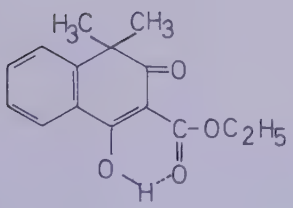


39

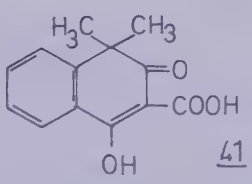
Eine Entscheidung, welche der beiden isomeren Verbindungen sich gebildet hatte, konnte nicht gefällt werden.

6. Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Diazoessigester

Die Einwirkung von Diazoessigester auf 3,3-Dimethylindandion(1,2) führte in geringer Ausbeute unter Einschiebung des Diazo-C-atoms zwischen die beiden Carbonylgruppen zu folgendem 6-Ring-Carbonsäureester (3).



40



41

- CO_2

12

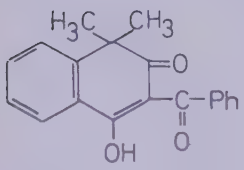
Durch Verseifung des Esters 4o zur entsprechenden Carbonsäure 41 und durch anschließende Decarboxylierung zum β-Diketon 12 konnte die Struktur eindeutig geklärt werden (3).

7. Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit ω-Diazoacetophenon (2o)

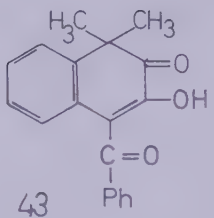
Die Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit ω-Diazoacetophenon in Gegenwart von $ZnCl_2$ führte unter Stickstoffabspaltung zunächst zu einem Öl, aus dem durch Extraktion mit Natriumcarbonatlösung eine farblose Verbindung vom Fp 88 - 89° isoliert werden konnte.

Das IR-Spektrum zeigte bei 3,36 µ (2976 cm^{-1}) eine wenig ausgeprägte OH-Bande sowie bei 5,95 µ (1680 cm^{-1}) und bei 6,2o µ (1613 cm^{-1}) je eine Carbonylbande.

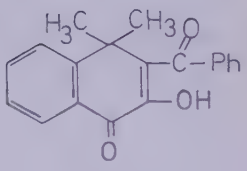
Aufgrund der Analyse konnten folgende Ringerweiterungsprodukte entstanden sein:



42



43



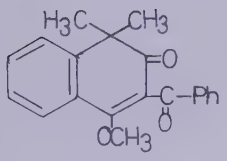
44

Wie ich bereits erwähnt habe, lösen sich die β-Diketone als vinyloge Carbonsäuren in Na_2CO_3-lösung, während die α-Diketone aufgrund ihrer geringeren Acidität erst durch Natronlauge in Lösung gebracht werden können.

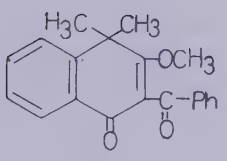
Da die Verbindung vom Fp 88 - 89° jedoch schon in Natriumcarbonatlösung das Enolat bildete, müßte hier 42, das 4,4-Dimethyl-2-benzoyl-tetralindion(1,3), bei dem die geforderte β-Diketongruppierung vorhanden ist, entstanden sein.

Einen weiteren Hinweis für die Struktur von 42 zeigte die $FeCl_3$-Reaktion. Wie das analog gebaute Umsetzungsprodukt aus 3,3-Dimethylindandion(1,2) und Diazoessigester 4o gab 42 mit methanolischer $FeCl_3$-lösung eine rote Farbreaktion, die auf der Bildung eines 6-Ring-Chelates mit den Fe^{+++}-ionen beruht.

42 reagierte mit Diazomethan zum Enoläther, für den zwei isomere Formeln möglich sind.



45



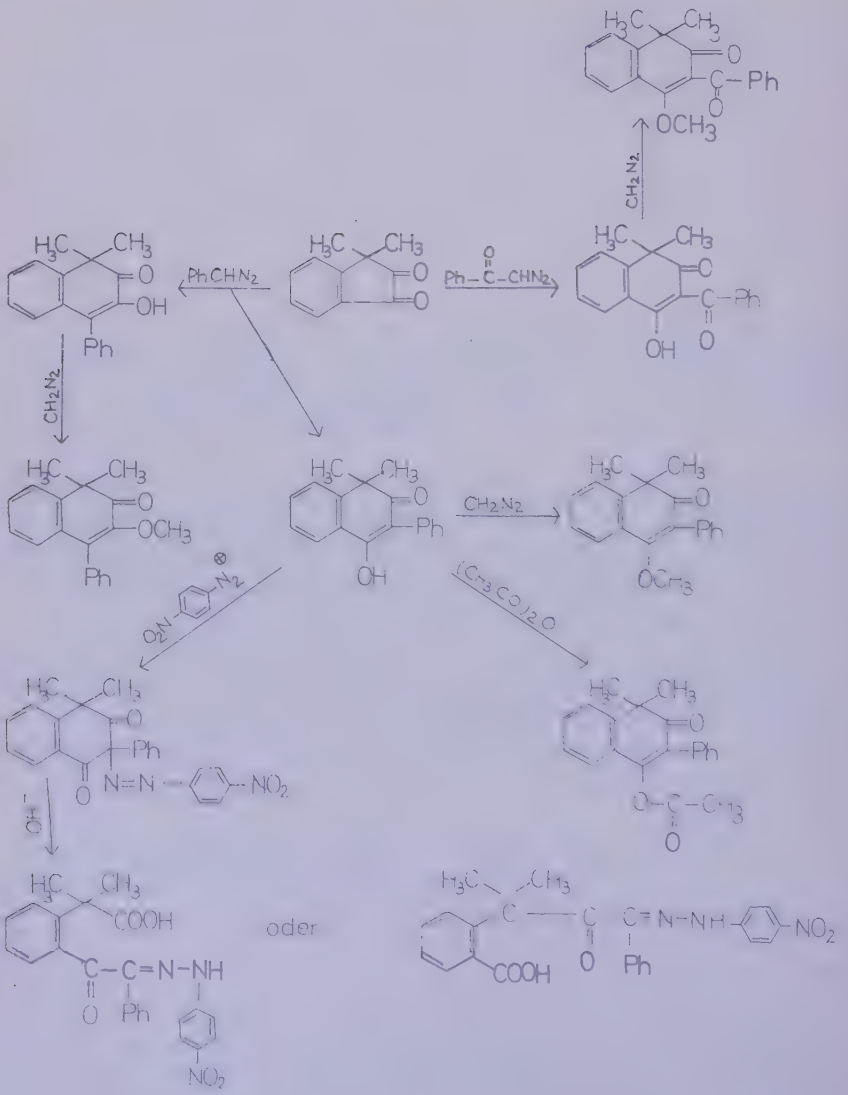
46

Wahrscheinlich ist 45 entstanden, da die Enolätherbildung an der Carbonylgruppe 3, die zu 46 führen würde, durch die beiden benachbarten Methylgruppen sterisch behindert wird.

Bei der Extraktion des nach der Gewinnung von 42 zurückgebliebenen Öles mit 3 %iger Natronlauge fiel noch eine weitere Verbindung an, die eine grüne $FeCl_3$-Reaktion gab. Eine Isolierung war allerdings nicht möglich, da das Produkt bei der Umkristallisation aus Benzol/Petroläther bzw. Äthanol/H_2O verharzte.

Wahrscheinlich war eines der beiden isomeren Ringerweiterungsprodukte 43 oder 44 entstanden.

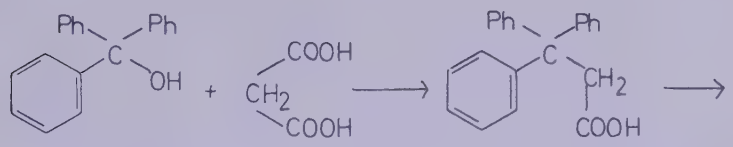
Die zuletzt beschriebenen Reaktionen seien hier kurz zusammengefaßt:



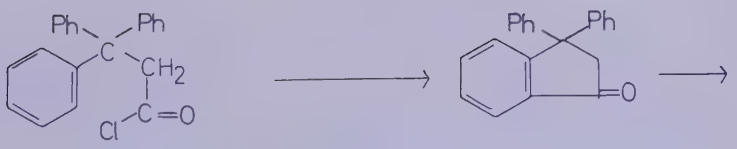
II. Versuche mit 3,3-Diphenylindandion(1,2)

1. Darstellung der Ausgangsverbindung

Das 3,3-Diphenylindandion(1,2) wurde über folgende Stufen hergestellt:



47



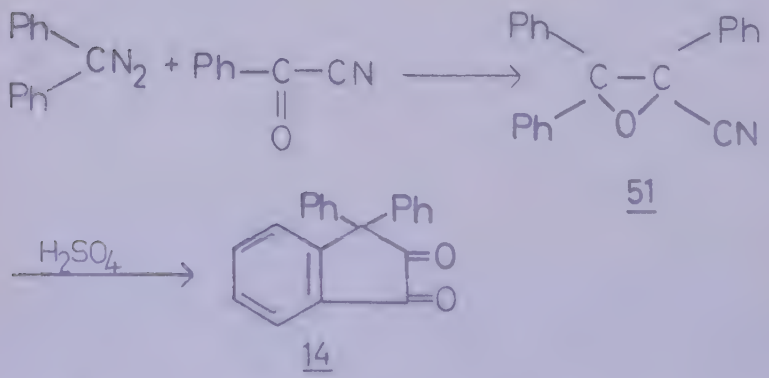
48 49

50 14

Nach E. Bergmann und H. Weiß (21) wurde durch eine thermische Kondensation von Triphenylcarbinol mit Malonsäure die β,β,β-Triphenylpropionsäure 47 hergestellt und diese mit Thionylchlorid zum entsprechenden Säurechlorid 48 umgesetzt. Durch eine intramolekulare Friedel-Crafts-Reaktion entstand hieraus das 3,3-Diphenylindanon(1) 49. Durch Umsetzung des Ringketons mit Isoamylnitrit in saurer Lösung nach einer Vorschrift von H.K. Witzmann (4) bildete sich das Oxim 50, das nach C.F. Koelsch und C.D. Le Claire (6) in saurer Lösung unter Zusatz von Formaldehyd zum orangefarbenen 3,3-Diphenylindandion(1,2) 14 hydrolisiert wurde.

In diesem Zusammenhang möchte ich auf eine weitere interessante Darstellungsmöglichkeit für 3,3-Diphenylindandion(1,2) hinweisen, die von G.F. Bettinetti (22) gefunden wurde:

Bei der Umsetzung von Diphenyldiazomethan mit Benzoylcyanid entsteht das Triphenylglycidonitril 51, das durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure das 3,3-Diphenylindandion(1,2) 14 bildet.

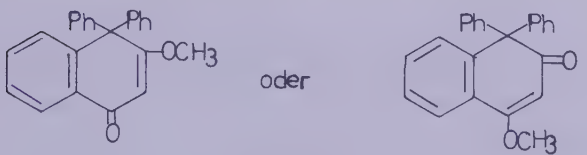


Diese Synthese weist gegenüber der von mir angewandten keine Vorzüge auf, da die Ausgangssubstanzen schwieriger herzustellen sind und die Ausbeute der letzten Stufe mit 33 % sehr niedrig liegt.

2. Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Diazomethan

a) Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Diazomethan in Methanol

Bei der Einwirkung von ätherischer Diazomethanlösung auf 3,3-Diphenylindandion(1,2) unter Zusatz von Methanol erhielt H.K. Witzmann (4) eine um 2 CH_2-Gruppen reichere, farblose Verbindung vom Fp 18o - 182°, die er als ringerweiterten β-Diketon-Enoläther 15 ansprach.



15

Das IR-Spektrum wies bei 5,82 µ (1719 cm^{-1}) eine starke Carbonylbande auf.

Versuche, die Substanz als vinylogen Ester mit konz. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure zum entsprechenden β-Diketon zu verseifen, schlugen fehl.

Bei der Nacharbeitung der Diazomethanumsetzung konnte ich dasselbe Produkt jedoch nur erhalten, wenn ich das Ausgangsdiketon 14 in viel Methanol suspendierte und dann einen Überschuß an Diazomethanlösung zutropfen ließ. Beim Absaugen des Lösungsmittels und Aufnehmen in Äthanol fiel die weiße Substanz vom Fp 18o - 182° in großen derben Kristallen in einer Ausbeute von 4o % an.

Beim längeren Stehen des Rückstandes in wässrigem Methanol konnte ein weiteres Produkt vom Fp 161 - 162° isoliert werden, das ebenfalls zwei CH_2-Gruppen mehr enthielt als das 3,3-Diphenylindandion(1,2).

Im IR-Spektrum war bei 6,01 µ (1664 cm^{-1}) eine Carbonylbande zu sehen und bei 6,15 µ (1626 cm^{-1}) eine weitere Bande, die wahrscheinlich einer C=C-Doppelbindung zuzuordnen ist.

Wie ich später durch Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum-Vergleich beweisen konnte, war diese Verbindung vom Fp 161 - 162° der vermutete Enoläther des ringerweiterten β-Diketons 15 und nicht die Substanz vom Fp 180 - 182°.

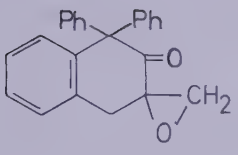
In dem nach der Abtrennung der beiden Verbindungen zurückbleibenden Öl waren, wie das Dünnschichtchromatogramm zeigte, noch mindestens fünf weitere Substanzen, die ich auch mit Hilfe der Säulenchromatographie nicht trennen konnte.

Einen Hinweis auf die Struktur der Verbindung vom Fp 180 - 182° gab die Umsetzung mit halbkonzentrierter Salzsäure in der Hitze. Ich erhielt ein weißes Produkt, das aufgrund der Analysendaten 1 Mol HCl aufgenommen hatte.

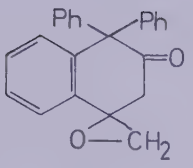
Das IR-Spektrum zeigte bei 2,93 µ (3413 cm^{-1}) eine etwas verbreiterte OH-Bande und bei 5,83 µ (1715 cm^{-1}) eine CO-Bande. Demnach war ein Chlorhydrin entstanden.

Bei der Substanz vom Fp 180 - 182° mit zwei CH_2-Gruppen mehr als das Ausgangsdiketon müsste es sich demgemäß um ein ringerweitertes Epoxyketon, wie es bereits beim Phenanthrenchinon unter denselben Bedingungen (23) isoliert worden war, handeln.

Für ein solches Epoxid sind verschiedene isomere Formeln möglich.

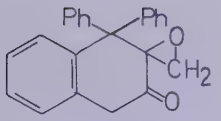


a

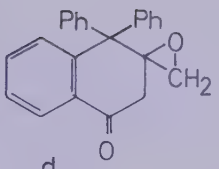


b

52



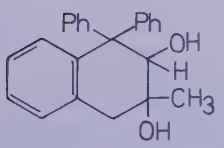
c



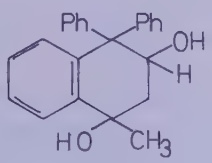
d

Der Angriff von Diazomethan oder anderen Diazoalkanen an der 2-ständigen Carbonylgruppe des 3,3-Diphenylindandions(1,2), der zu dem Epoxyketon 52c oder 52d führt, scheint mir wegen der sterischen Hinderung durch die beiden Phenylgruppen sehr unwahrscheinlich. Nach C.F. Koelsch und C.D. Le Claire (6) verstärken außerdem diese beiden Phenylgruppen die Nucleophilie der 2-ständigen Carbonylgruppe so, daß keine Aufrichtung und daher auch kein Angriff von Diazoalkanen erfolgen kann.

Zur weiteren Strukturaufklärung wurde 52 mit Lithiumalanat reduziert. Die Analyse und das IR-Spektrum stimmten auf das 1,2 Diol 53 oder das isomere 1,3 Diol 54.



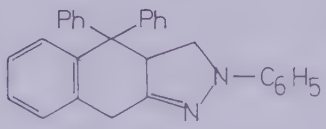
53



54

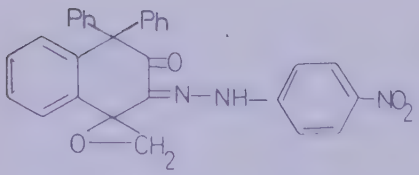
Eine für 1,2 Diole charakteristische oxydative Glykolspaltung mit Perjodsäure (24) gelang nicht. Es wurde immer wieder die Ausgangsverbindung isoliert.

Die Umsetzung von 52 mit Phenylhydrazin, die bei einer 1,2 Stellung der Carbonylgruppe zur Epoxygruppe zu einem Pyrazolderivat 55 führen kann, brachte ebenfalls kein Ergebnis (23).

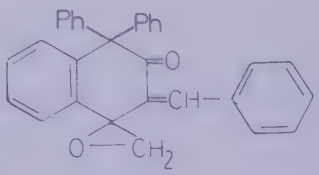


55

Auch bei den für die β-Stellung der Epoxygruppe zur CO-Gruppe charakteristischen Umsetzungen wie Kupplung mit p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung zu 56 oder Einwirkung von Benzaldehyd zu 57 war keine Reaktion eingetreten.



56

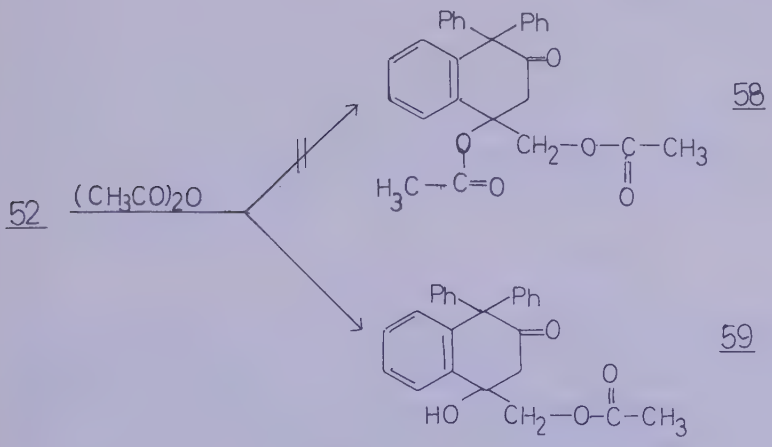


57

Bei der Kupplung bildete sich zwar zunächst ein rotes Produkt (4), das nach öfterem Umkristallisieren jedoch zusehends heller wurde und schließlich als das eingesetzte Epoxid 52 identifiziert werden konnte.

Möglicherweise war eine Azo-Entkupplung, wie sie von B. Eistert und K. Schank (25) am Kupplungsprodukt aus 2-Methyl-5,5-pentamethylencyclohexandion(1,3) (Methylspiran) mit p-Methoxybenzoldiazoniumchlorid beobachtet worden war, eingetreten.

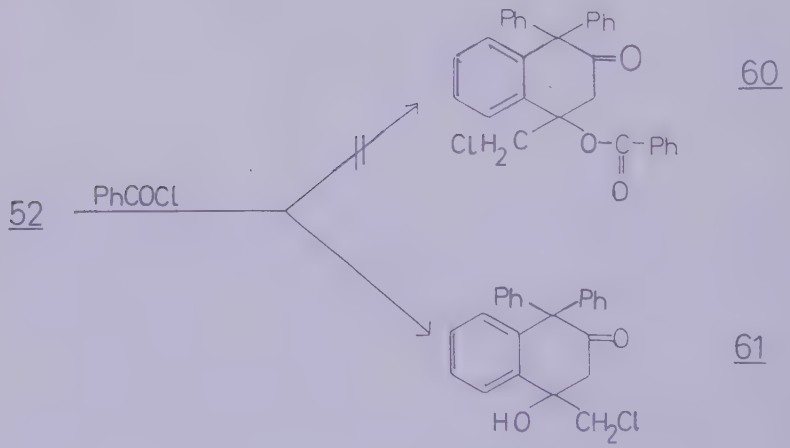
Beim Erhitzen des Epoxids 52 mit Acetanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Na-acetet erhielt ich nicht wie erwartet das 4,4-Diphenyl-2-acetoxy-2-acetoxymethyl-3-oxo-tetralin 58 (oder das Isomere), sondern es entstand das Monoacetylderivat, das 4,4-Diphenyl-2-hydroxy-2-acetoxymethyl-3-oxo-tetralin 59 (bzw. das Isomere), das durch das Auftreten einer OH-Bande bei 2,9 μ (3448 cm^{-1}) sowie einer aufgespaltenen Carbonylbande bei 5,74 μ (1742 cm^{-1}) und 5,82 μ (1718 cm^{-1}) charakterisiert wurde.



Die Bildung von 59 verläuft wahrscheinlich intermediär über das Diacetylderivat 58, das dann in der wässrig-essigsauren Lösung teilweise wieder zum Monoacetylderivat 59 hydrolysiert wird.

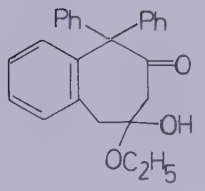
Einen weiteren Beweis für die leichte Verseifbarkeit der Estergruppe brachte die Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Epoxid 52.

Da nach erfolgter Reaktion das Gemisch in wässriger Lösung aufgearbeitet wurde und diese durch den Überschuß an Benzoylchlorid sauer war, konnte nicht das erwartete Benzoylderivat 6o, sondern als Hydrolyseprodukt das bereits mit HCl erhaltene Chlorhydrin 61 isoliert werden.

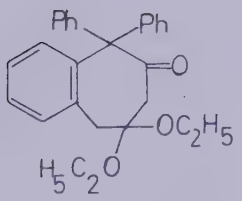


Bei der Einwirkung von BF_3-Ätherat in abs. Äther auf 52 und anschließender Aufarbeitung in Äthanol erhielt ich zwei Substanzen, deren Summenformel nicht wie erwartet auf ein isomeres Umlagerungsprodukt von 52 stimmte.

Wie aus der Analyse und den Spektren zu ersehen war, war das Halbketal 62 (IR-Spektrum: OH-Bande bei 2,88 μ (3472 cm^{-1}), CO-Bande bei 5,86 μ (17o6 cm^{-1})) und das Ketal 63 (IR-Spektrum: CO-Bande bei 5,83 μ (1715 cm^{-1})) des 5,5-Diphenyl-6,7-benzocyclohepten(6)-dions(2,4) entstanden.



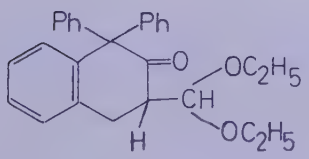
62



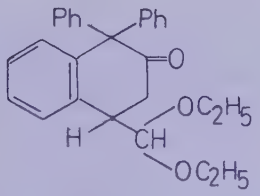
63

Eine Isomerisierung des Epoxyketons 52 zum 6-Ringaldehyd mit anschließender Acetalisierung zu 64 oder 65 konnte aufgrund des NMR-Spektrums ausgeschlossen werden:

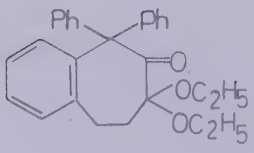
Wie durch Berechnung und Vergleich mit dem Acetal des Acetaldehyds festgestellt wurde, müßte in diesem Falle das Signal des Protons der Aldehydgruppe bei etwa τ = 5,3 - 5,4 ppm liegen. Das bei τ = 6,875 ppm auftretende Singulett ist den der Carbonylgruppe benachbarten Methylenprotonen zuzuordnen, während das bei 6,36 ppm aufspaltende AB-Dublett durch die zweite Methylengruppe des Siebenrings hervorgerufen wird. Im Falle der isomeren Siebenringe 66 oder 67 wäre ein Triplett zu erwarten.



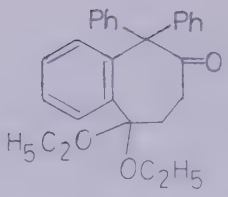
64



65



66



67

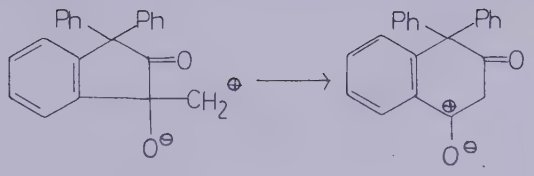
Eine Spaltung des Halbketals 62 mit verd. Salzsäure zum Siebenringdiketon gelang nicht.

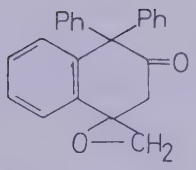
Die Umlagerung von 52 mit BF_3-Ätherat zu 62 bzw. 63 brachte somit keinen Beweis für die Struktur des Epoxyketons; denn sowohl 52a als auch 52b können sich zu dem erhaltenen Siebenringdiketonacetal 63 umlagern.

Ich möchte allerdings der Formel 52b, bei der die Epoxygruppe zur CO-Gruppe in 1-3-Stellung steht, den Vorzug geben, da die vergleichbare Ringerweiterung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Diazoäthan (s.S. 39) ebenfalls in fast gleicher Ausbeute zu einem β-Homologen führte.

Die Bildung des Epoxyketons 52 verläuft nicht über die Stufe des ringerweiterten β- (oder α-)Diketons, denn bei der Einwirkung auf das β- (oder α-)Diketon wurde ausschließlich der Enoläther erhalten.

Nach B. Eistert (23) erklärt sich diese Tatsache durch einen zweimaligen Angriff des Diazomethans am gleichen C-atom ohne Isolierung einer Zwischenstufe.

14 $\xrightarrow[-N_2]{CH_2N_2}$ 

$\xrightarrow[-N_2]{CH_2N_2}$ 

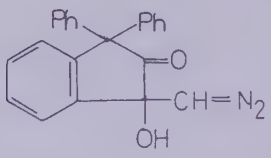
b) Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Diazomethan in Äther

Eine Suspension von 3,3-Diphenylindandion(1,2) in Äther wurde unter Rühren mit einer überschüssigen Diazomethanlösung versetzt. Nach einigen Stunden verschwand die orangerote Farbe des Ausgangsdiketons, und es entstand ohne jegliche N_2-Entwicklung eine hellgelbe Lösung, die beim Einengen im Vakuum sich unter Stickstoffentwicklung zersetzte.

Wurde das Lösungsmittel ganz vorsichtig abgedampft, so blieb ein öliger Rückstand, der mit methanolischer $FeCl_3$-lösung zunächst keine Farbreaktion gab, nach 15 Minuten aber sich allmählich braun färbte.

Da bei den nicht enolisierbaren α-Diketonen wie dem 3,3-Diphenylindandion(1,2) jegliche Doppelbindung fehlt, die zu einer Pyrazolinbildung führen könnte (26, 27), das α-Diketon sich mit Diazomethan jedoch ohne N_2-Entwicklung

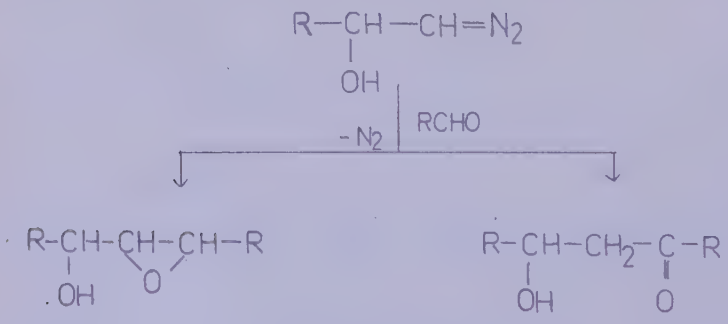
umgesetzt hatte, dürfte hier vermutlich ein aldolartiges Additionsprodukt 68 entstanden sein.



68

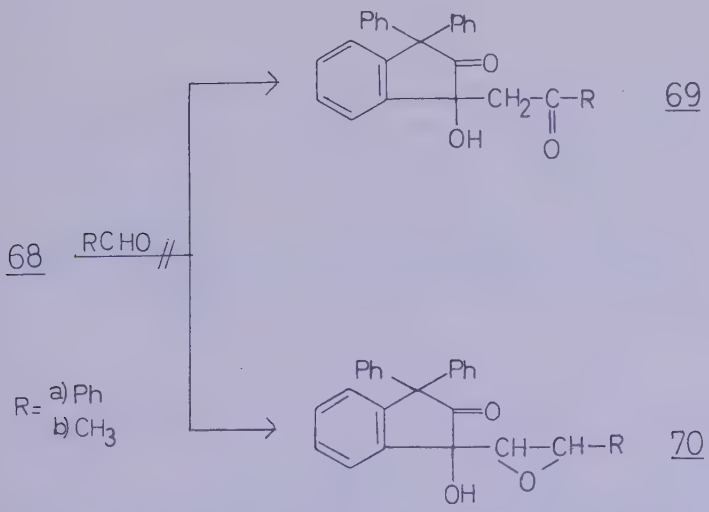
Nähere Strukturuntersuchungen wie Elementaranalyse oder IR-Spektrum waren wegen der selbst im Lösungsmittel großen Zersetzlichkeit des Produktes nicht durchführbar.

Die 1:1-Addukte von Diazomethan an Aldehyde bzw. Ketone sind im Gegensatz zu den stickstoffhaltigen Additionsverbindungen von Diazoessigester an Ketone so instabil, daß sie bisher nicht in Substanz gefaßt werden konnten. Da sie sich jedoch als α-Hydroxydiazoalkane mit einem weiteren Mol der eingesetzten Carbonylverbindung zu Glyciden oder β-Hydroxyketonen umsetzen können, konnte ihre Entstehung indirekt nachgewiesen werden (28, 29, 30).



Die Bildung eines Hydroxydiazoalkans bei cyclischen α-Dicarbonylverbindungen war meines Wissens nach jedoch noch niemals beobachtet worden.

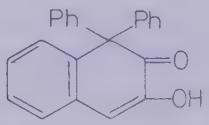
Bei dem Versuch, das vermutete Additionsprodukt 68 mit Benzaldehyd oder Acetaldehyd zu einem gemischten Glycid 7o, wie es J. Grammel (31) aus Chloral, Diazomethan und p-Nitrobenzaldehyd erhalten hatte, oder einem gemischten β-Hydroxyketon 69 umzusetzen, konnte bei der Zugabe der Carbonylverbindung eine mäßige N_2-Entwicklung beobachtet werden; eine Isolierung der gewünschten Produkte war jedoch wegen der Vielzahl der entstandenen Substanzen (nach dem Dünnschichtchromatogramm mindestens sechs) unmöglich.



Beim Erhitzen des α-Hydroxydiazoalkans 68 in Äther oder bei der Zugabe von Methanol oder einigen Tropfen Mineralsäure trat eine mehr oder minder starke Stickstoffentwicklung ein. Das nach Absaugen des Lösungsmittels zurückbleibende, mit

einigen Kristallen durchsetzte Öl gab eine dunkelbraune $FeCl_3$-Reaktion, die durch Zugabe von Pyridin noch verstärkt wurde (32).

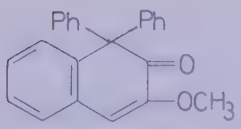
Durch Extraktion des Rückstandes mit Natronlauge konnte über das Enolat in 3o %iger Ausbeute ein ringerweitertes α-Diketon isoliert werden, bei dem es sich nach den vorausgegangenen Überlegungen (vergl. S. 27) um das 4,4-Diphenyltetralindion(2,3) 71 handeln mußte.



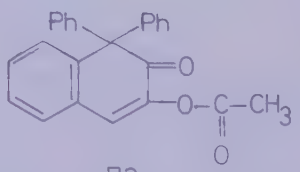
71

Seine Struktur wurde durch das Auftreten einer OH-Bande bei 2,96 μ (3378 cm^{-1}) und einer aufgespaltenen Bande mit Spitzen bei 6,o1 μ (1663 cm^{-1}) und 6,o9 μ (1642 cm^{-1}), die einer C=O- und einer C=C-Schwingung zuzuordnen sind, bestätigt.

Die Einwirkung von Diazomethan auf 71 führte zum Enoläther 72; mit Acetanhydrid entstand das Acetylderivat 73.



72



73

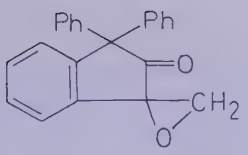
Aus dem nach der Abtrennung des α-Diketons zurückbleibenden Öl konnte kein weiteres definiertes Produkt mehr isoliert werden.

c) Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2)
mit Diazomethan unter Zusatz von LiCl

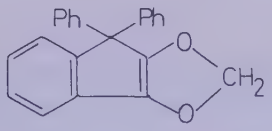
Bei der Einwirkung von Diazomethan auf 3,3-Diphenylindandion(1,2) unter Zusatz von wasserfreiem LiCl als Katalysator (33) erhielt ich in geringer Ausbeute eine um eine CH_2-Gruppe reichere Verbindung vom Fp 143°.

Das IR-Spektrum zeigte im Bereich höherer Frequenzen außer einer Carbonylbande bei 5,66 µ (1767 cm^{-1}) keine weitere Absorption.

Aufgrund dieser Daten dürfte es sich bei der Substanz um das Epoxid 74 handeln, das durch Auftreten von Epoxidbanden bei 8,66 µ (1155 cm^{-1}) und 8,o4 µ (1245 cm^{-1}) in seiner Struktur bestätigt wurde.



74

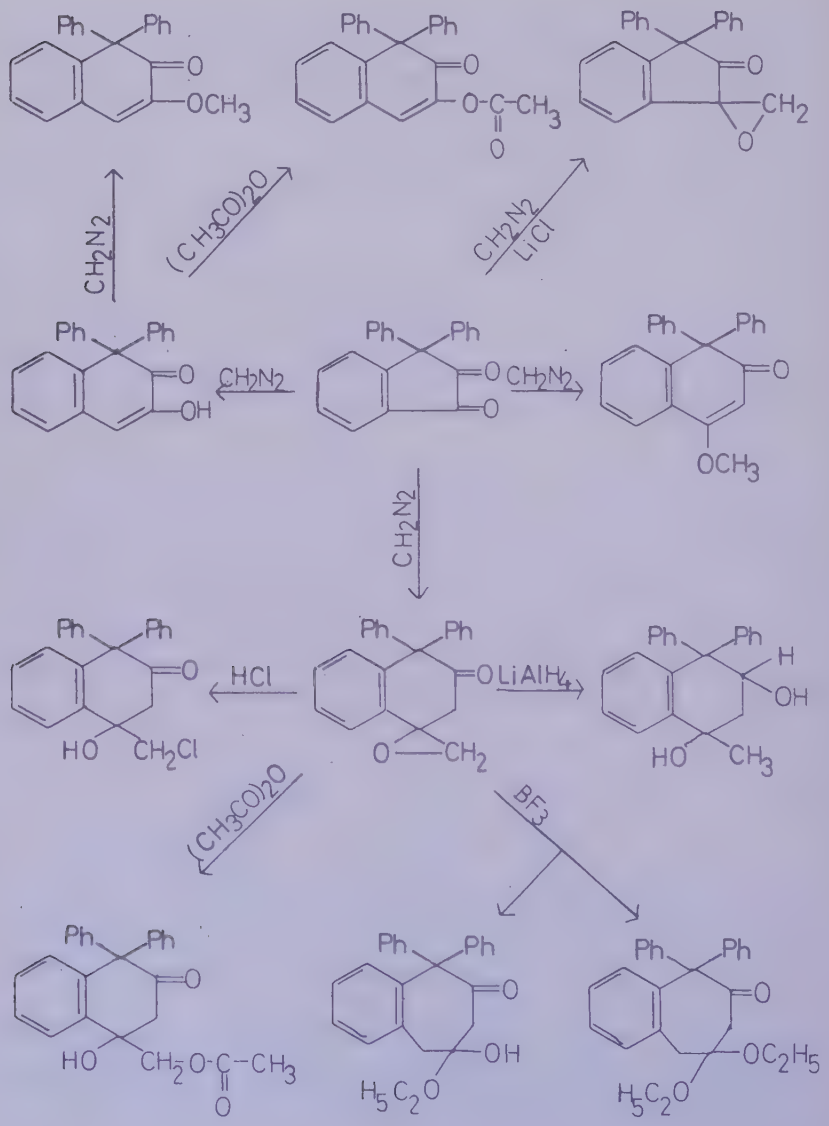


75

Die Bildung eines Dioxols 75 ist auszuschließen, da die in diesem Fall geforderte C=C-Absorption bei höheren Wellenlängen (etwa 6,o µ) liegen müßte.

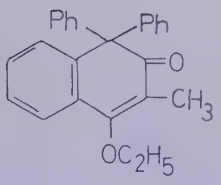
Da mir nur geringe Mengen von 74 zur Verfügung standen, konnte ich keine weiteren Reaktionen, die die Epoxidstruktur bestätigten, durchführen.

Schema der bisher mit 3,3-Diphenylindandion(1,2) ausgeführten Reaktionen:

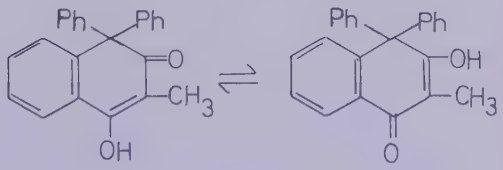


3. Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Diazoäthan

Durch Einwirkung von Diazoäthan auf 3,3-Diphenylindandion(1,2) erhielt H.K. Witzmann (4) einen ringerweiterten β-Enoläther 76, der als vinyloger Ester mit Jodwasserstoffsäure zum β-Diketon 77 verseift werden konnte.



76

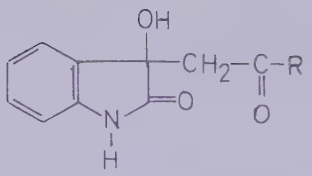


77

Durch Kupplung von 77 mit p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung und anschließende Japp-Klingemann-Spaltung (18, 19) konnte H.K. Witzmann (4) die β-Diketonstruktur des erhaltenen Produktes eindeutig beweisen.

4. Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Aceton und Acetophenon

H.G. Lindwall, J.S. Maclennan und F. Braude (34, 35) setzten Isatin mit verschiedenen Aldehyden und Ketonen in Gegenwart organischer Basen wie Piperidin oder Diäthylamin um und erhielten folgende aldolartige Additionsprodukte 78.

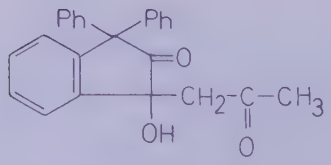


a) CH_3
R = b) H
c) Ph

78

Ließ ich die Lösung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) in Aceton unter Zusatz von einigen Tropfen Diäthylamin zwei Tage stehen, so erhielt ich eine fast weiße Substanz vom Fp 146 - 147°. Das IR-Spektrum zeigte eine OH-Bande bei 3,o1 μ (3322 cm^{-1}) und bei 5,66 μ (1767 cm^{-1}) sowie bei 5,91 μ (1692 cm^{-1}) zwei Carbonylbanden. Nach den Analysendaten war ein Mol Aceton aufgenommen worden.

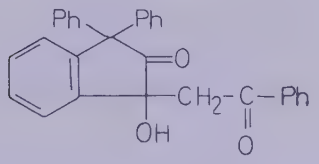
In Analogie zum Isatin war hier folgendes Additionsprodukt 79 entstanden, wobei sich das Aceton nach den vorausgegangenen Überlegungen (vergl. S. 27) an die 1-ständige Carbonylgruppe des 3,3-Diphenylindandions(1,2) angelagert hatte.



79

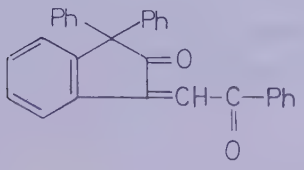
Bei der Einwirkung von Acetophenon auf 3,3-Diphenylindandion(1,2) unter Zusatz von Diäthylamin bei Zimmertemperatur konnten zwei Produkte isoliert werden:

Die im Rohzustand grünliche Verbindung vom Fp 159° zeigte im IR-Spektrum bei 2,99 µ (3144 cm^{-1}) eine ausgeprägte OH-Bande sowie bei 5,68 µ (1760 cm^{-1}) und bei 6,03 µ (1656 cm^{-1}) je eine Carbonylbande. Da nach der Analyse ein Mol Acetophenon aufgenommen worden war, mußte folgende Additionsverbindung 80 entstanden sein.



80

Bei dem gelben Produkt vom Fp 169° fehlte jegliche OH-Bande. Aufgrund der Analyse mußte es sich um die Verbindung 81 handeln, die sich durch Wasserabspaltung aus 80 gebildet hatte.



81

Diese Vermutung wurde dadurch bekräftigt, daß beim Kochen von 80 in Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure und anschließendem Kühlen die gelben Kristalle der wasserfreien Verbindung 81 ausfielen.

Die OH-Gruppen von 79 und 80 ließen sich mit Diazomethan nicht veräthern.

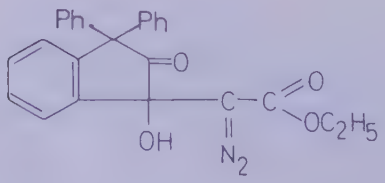
5. Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Diazoessigester

Da sich Diäthylamin als Base bei der Aldoladdition von Aceton und Acetophenon an 3,3-Diphenylindandion(1,2) bewährt hatte, sollte es auch die Reaktion von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Diazoessigester, dessen Umsetzung mit Ketonen ebenfalls über einen aldolartigen Mechanismus verläuft, begünstigen. Schon in früheren Arbeiten (36) war Diäthylamin als Katalysator bei der Addition von Diazoessigester an α-Diketone erfolgreich angewandt worden.

Bei der Einwirkung von Diazoeesigester auf 3,3-Diphenylindandion(1,2) unter Zusatz von Diäthylamin konnte ich innerhalb einiger Tage quantitativ ein stickstoffhaltiges 1:1-Addukt isolieren.

Das IR-Spektrum zeigte eine Diazobande bei 4,8o μ (2o83 cm^{-1}), eine OH-Bande bei 2,92 μ (3424 cm^{-1}) sowie bei 5,66 μ (1767 cm^{-1}) und bei 5,93 μ (1686 cm^{-1}) zwei Carbonylbanden, von denen die erstere als Ester-CO-Bande anzusprechen ist.

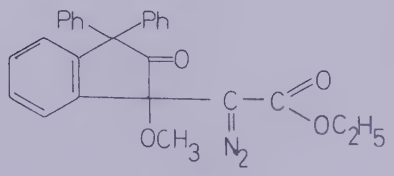
Wie ich schon vorher angeführt habe, ist es sehr unwahrscheinlich, daß der Angriff des großen Diazoessigestermoleküls an der sterisch gehinderten Carbonylgruppe 2 erfolgt. Beim Angriff an der 1-ständigen CO-Gruppe müßte demnach das 1-Hydroxy-1-(äthoxycarbonyldiazomethyl)-3,3-diphenylindanon-(2) 82 entstanden sein.



82

Die gelbe Substanz gab mit methanolischer $FeCl_3$-lösung keine Farbreaktion und zersetzte sich unter Stickstoffentwicklung bei 122°.

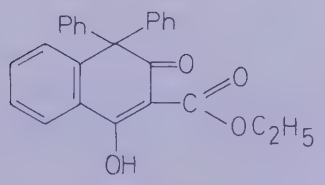
Die OH-Gruppe in 82 konnte mit Diazomethan unter Bildung des 1-Methoxy-1-(äthoxycarbonyldiazomethyl)-3,3-diphenylindanons-(2) 83 umgesetzt werden.



83

Das Diazoaddukt 82 ließ sich in Methanol durch Zugabe von Mineralsäuren umlagern; durch die Anlagerung von Protonen an das freie Elektronenpaar des Diazo-C-atoms in 82 wurde die für seine Stabilisierung notwendige Mesomerie aufgehoben, und es bildete sich unter Stickstoffabspaltung und Ringerweiterung das 4,4-Diphenyl-2-äthoxycarbonyltetralindion(1,3) vom Fp 114 - 115° bzw. dessen Enolform 84, was durch Abbau zum β-Diketon später eindeutig bewiesen werden konnte.

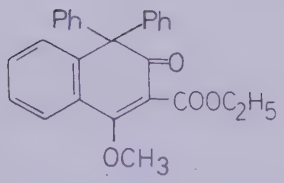
Das Produkt gab mit methanolischer $FeCl_3$-lösung eine rotbraune Farbreaktion.



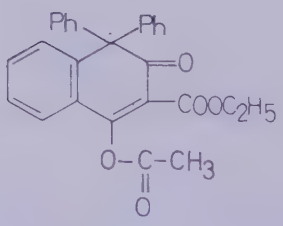
84

Das IR-Spektrum zeigte eine OH-Bande bei 2,95 µ (3389 cm^{-1}), eine Ester-CO-Bande bei 5,85 µ (1709 cm^{-1}) und eine weitere CO-Bande bei 6,03 µ (1660 cm^{-1}).

Die Umsetzung des Esters mit Diazomethan lieferte den Enolmethyläther 85, die Umsetzung mit Acetanhydrid unter Zusatz von etwas Na-acetat führte zu dem Acetylderivat 86.



85

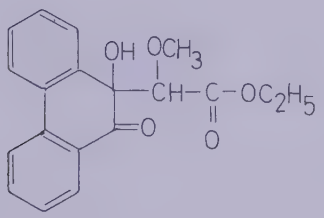


86

Auch beim Verkochen der Diazoverbindung 82 in Xylol oder in Methanol bzw. Äthanol unter Zusatz von Cu-pulver nach Yates (37) fand stets eine Ringerweiterung zu dem Ester 84 statt.

Alle Versuche, den Ester 84 oder eine isomere Verbindung aus 3,3-Diphenylindandion(1,2) und Diazoessigester unter $ZnCl_2$-, $AlCl_3$- oder BF_3-Katalyse (7, 38, 39, 40) herzustellen, schlugen ausnahmslos fehl. Es konnte immer nur nicht umgesetztes Ausgangsdiketon isoliert werden.

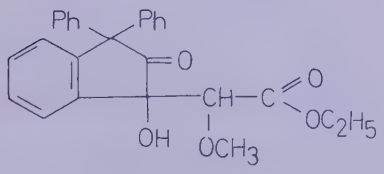
B. Eistert und Mitarbeiter (23) hatten bei der Umsetzung von Phenanthrenchinon mit Diazoessigester in Methanol unter Zusatz von Cu-pulver folgendes Produkt 87 erhalten:



87

Primär bildet sich wahrscheinlich ein aldolartiges 1:1-Addukt, dessen Diazogruppe dann durch ein Mol CH_3OH substituiert wird.

In Analogie hierzu müßte beim 3,3-Diphenylindandion(1,2) folgende Verbindung entstehen:

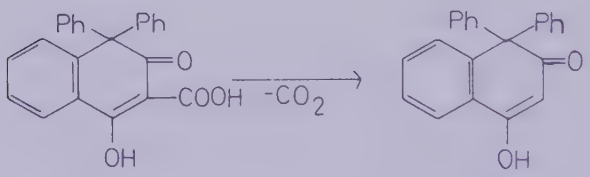


88

Es fand jedoch keine Umsetzung statt.

Bei der alkalischen Verseifung des Esters 84 in wässriger Kalilauge erhielt ich nach vorsichtigem Ansäuern eine gelbliche Verbindung, die sich bei 137° unter CO_2-Abspaltung zersetzte und die mit methanolischer $FeCl_3$-lösung eine grüne Farbreaktion gab.

Obwohl ich wegen der Zersetzlichkeit der Substanz keine reproduzierbaren Analysendaten erhalten konnte, möchte ich der Verbindung die Struktur der Carbonsäure 89 zuschreiben.



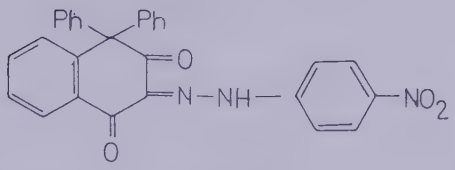
89 90

Durch zweistündiges Kochen der Carbonsäure 89 in wässrigem Äthanol unter Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure oder einfach durch längeres Stehenlassen bei Raumtemperatur bildete sich eine weiße Substanz vom Fp 193°, die mit methanolischer $FeCl_3$-lösung keine Farbreaktion mehr gab.

Wie die Analyse zeigte, handelt es sich um das Dihydrat des β-Diketons, des 4,4-Diphenyltetralindions(1,3) 90.

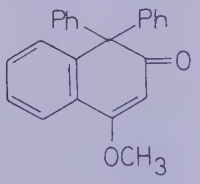
Das IR-Spektrum ist im Bereich höherer Frequenzen mit dem anderer enolisierter 6-Ring-β-diketone wie dem des Dimedons (41) vergleichbar. Außer einer scharfen Bande bei 2,91 μ (3436 cm^{-1}) die der OH-Schwingung im Kristallwasser zuzuordnen ist, tritt eine starke chelatisierte OH-Bande zwischen 3,1 μ und 4,2 μ (3226 cm^{-1} und 2381 cm^{-1}) mit Spitzen bei 3,3 μ (3030 cm^{-1}) und 3,4 μ (2941 cm^{-1}) sowie bei 3,75 μ (2666 cm^{-1}) und 3,85 μ (2597 cm^{-1}) auf. Die Absorption der CO-Bande liegt bei 5,84 μ (1712 cm^{-1}).

Als β-Diketon kuppelte 9o mit p-Nitrobenzoldiazonium-chloridlösung zu einem gelben Farbstoff 91.



91

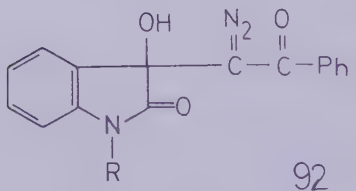
Durch Umsetzung von 9o mit Diazomethan in Methanol entstand der Enoläther 15, der sich aufgrund von Mischschmelzpunkt und IR-Spektrenvergleich als identisch erwies mit der Substanz vom Fp 162°, die ich aus 3,3-Diphenylindandion(1,2) und Diazomethan erhalten hatte.



15

6. Versuch der Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit ω-Diazoacetophenon

Bei der Einwirkung von ω-Diazoacetophenon auf Isatin und N-Methylisatin konnte G. Borggrefe (36) wie bei der Reaktion mit Diazoessigester ein stickstoffhaltiges 1:1-Addukt 92 isolieren.



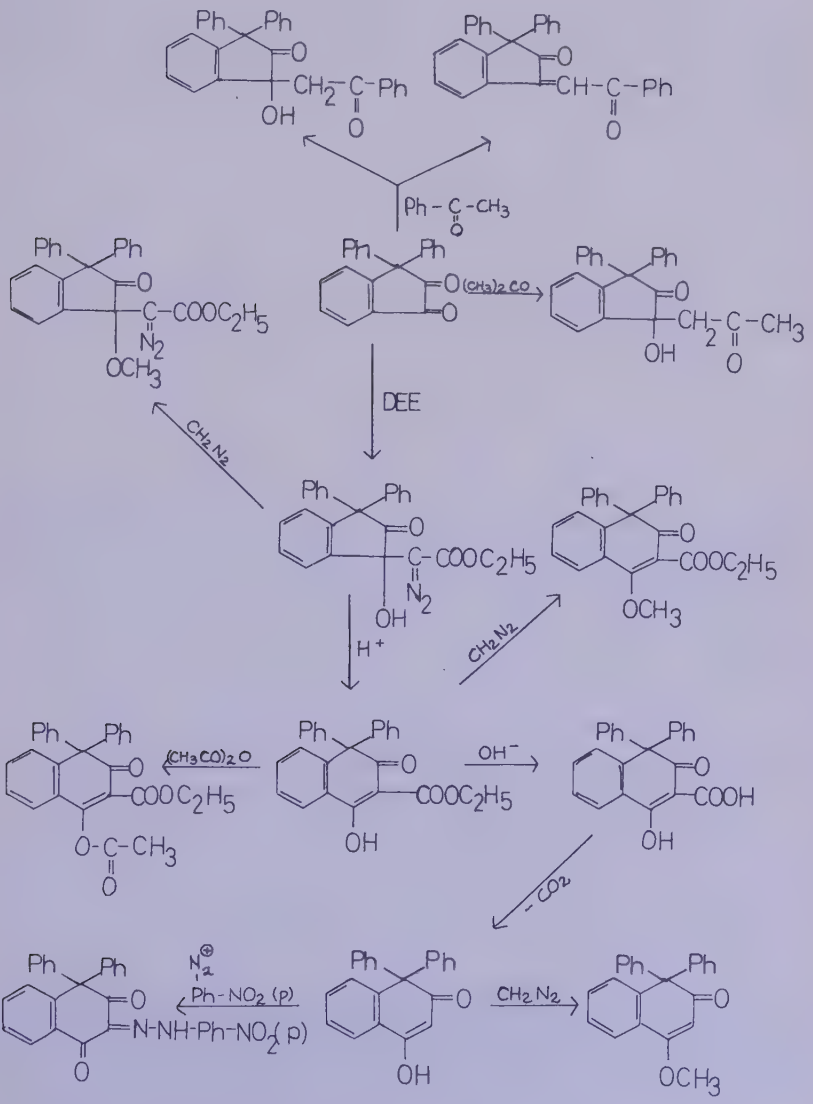
R= H, CH_3

92

Die Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit ω-Diazoacetophenon in einem Benzol/Äthanol-Gemisch führte jedoch selbst nach einer Reaktionsdauer von zwei Monaten zu keinem Ergebnis. Es konnte nur nicht umgesetztes Ausgangsdiketon zurückgewonnen werden.

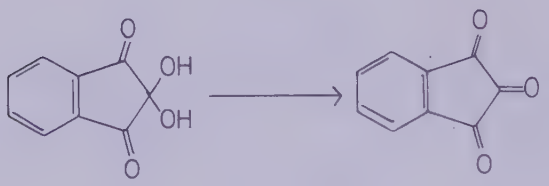
Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten von Diazoessigester und ω-Diazoacetophenon gegenüber 3,3-Diphenylindandion(1,2) liegt wahrscheinlich darin, daß durch die notwendige Zugabe eines Lösungsmittels - ω-Diazoacetophenon ist im Gegensatz zu Diazoessigester fest - die Reaktionsmischung für eine Umsetzung zu verdünnt war.

Die zuletzt beschriebenen Umsetzungen seien hier nochmals zusammengefaßt:



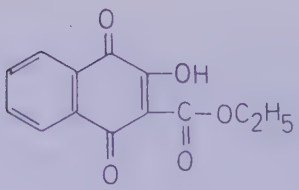
III. Reaktion von Triketoindan mit Diazoessigester und ω-Diazoacetophenon

Das bei den folgenden Umsetzungen benötigte Triketoindan 94 wurde nach A. Schönberg und R. Moubasher (42) aus dem käuflichen Ninhydrin 93 durch Dehydratisierung mittels Thionylchlorids hergestellt.



93 94

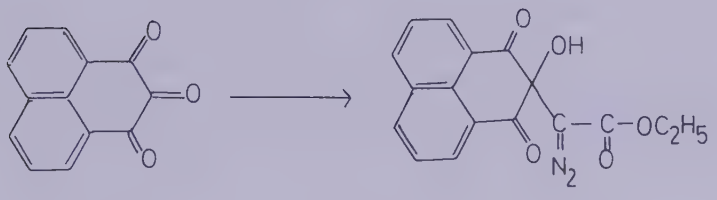
Bei der Einwirkung von Diazoessigester auf Triketoindan in Äther erhielten B. Eistert und R. Müller (5) unter Stickstoffabspaltung folgendes Ringerweiterungsprodukt 95:



95

Meine Aufgabe bestand darin festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen die Bildung eines stickstoffhaltigen 1:1-Adduktes von Diazoessigester an Triketoindan möglich ist.

W. Eifler konnte beim vergleichbaren Peri-Naphthindantrion 96 durch Einwirkung von Diazoessigester innerhalb weniger Stunden eine aldolartige Additionsverbindung 97 isolieren, die sich dann auf verschiedene Weise umlagern ließ (43).



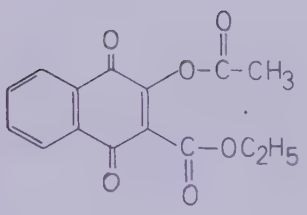
96 97

Da sich bei der einfachen Einwirkung von Diazoessigester auf Triketoindan in abs. Äther oder abs. Benzol - das Arbeiten ohne Lösungsmittel führt zu explosionsartiger Umsetzung und Zersetzung (5) - immer Stickstoff abspaltete unter Bildung des ringerweiterten Esters 95, versuchte ich durch Zugabe von organischen Basen wie Piperidin, Diäthylamin oder Triäthylamin, die die Addition von Diazoessigester an α-Diketone begünstigt hatten (vergl. S. 42), zu einem aldolartigen 1:1-Addukt zu kommen. Es konnte jedoch in keinem Falle eine solche Verbindung isoliert werden; unter langsamer N_2-Entwicklung entstand immer innerhalb einiger Tage der ringerweiterte Ester 95.

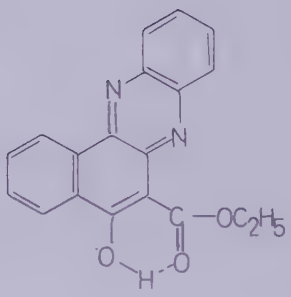
Die beste Ausbeute mit 79 % erhielt ich bei der Zugabe von Triäthylamin als Katalysator.

Durch Einwirkung von Acetanhydrid auf 95 ließ sich die enolische OH-Gruppe acetylieren zu 98.

Die Umsetzung von 95 mit o-Phenylendiamin führte zum entsprechenden Chinoxalin 99.

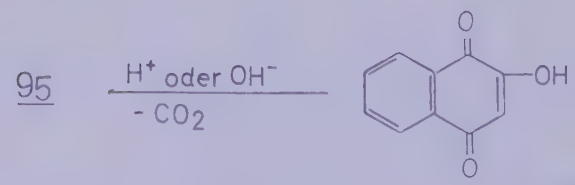


98



99

Bei der alkalischen oder sauren (5) Verseifung entstand unter gleichzeitiger Decarboxylierung das 2-Hydroxy-naphthochinon(1,4) 100 (44, 45).



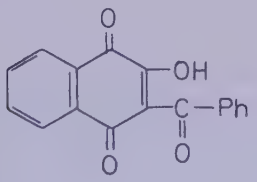
95

100

Die Umsetzung von Triketoindan oder Ninhydrin mit Diazoessigester in Methanol unter Zusatz von Cu-pulver, die intermediär zu einem stickstoffhaltigen 1:1-Addukt führen sollte, bei dem die Diazogruppe durch ein Mol Lösungsmittel ersetzt würde (23), gelang nicht.

Es wurde eine weiße Verbindung isoliert, die sich als Hydrat oder Halbketal von Triketoindan erwies. Bei 120° wurde das Produkt violett und schmolz bei 248 - 252° (Fp von Triketoindan 255°).

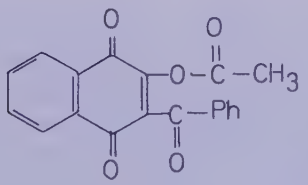
Bei der Einwirkung von ω-Diazoacetophenon auf Triketoindan unter Zusatz von Triäthylamin konnte ebenfalls kein stickstoffhaltiges Addukt isoliert werden. Unter Ringerweiterung bildete sich das 2-Benzoyl-3-hydroxy-naphthochinon(1,4) 101, das bereits von M. Ettlinger (46) und O. Dischendorfer, J. Marek und K. Lercher (47) auf zwei voneinander verschiedenen Synthesewegen hergestellt worden war.



101

Das IR-Spektrum zeigte bei 3,05 μ (3275 cm^{-1}) eine ausgeprägte OH-Bande sowie bei 5,95 μ (1680 cm^{-1}), 6,09 μ (1642 cm^{-1}) und 6,28 μ (1592 cm^{-1}) jeweils eine Carbonylbande.

Die 3-ständige OH-Bande in 101 ließ sich mit Acetanhydrid leicht zu dem bereits bekannten Acetylderivat 102 (47) verestern.



102

C. ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Diazomethan konnten je nach den Reaktionsbedingungen alle drei isomeren Ringerweiterungsprodukte, die eine CH_2-Gruppe mehr enthielten als das Ausgangsdiketon, hergestellt und ihre Konstitution durch weitere Reaktionen gestützt werden.

Das ringerweiterte β-Diketon 12 reagierte mit Tosylazid je nach der eingesetzten Menge entweder zum Diazoketon, dem 2-Diazo-4,4-tetralindion(1,3) 25, oder zur Azoverbindung, dem 4,4,4',4'-Tetramethyl-2,2'-azotetralindion(1,3) 26.

Bei der Einwirkung von Diazoäthan und Phenyldiazomethan "in situ" auf 3,3-Dimethylindandion(1,2) konnte sowohl das ringerweiterte β-Diketon als auch ein ringerweitertes α-Diketon, dem wahrscheinlich die Struktur einer 2,3-Dicarbonylverbindung zukommt, isoliert werden. Durch Kupplung der β-Diketone mit p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung und anschließende Japp-Klingemann-Spaltung konnte die angenommene Konstitution bestätigt werden.

Mit ω-Diazoacetophenon reagierte 3,3-Dimethylindandion(1,2) unter Bildung eines 6-Ring-Ketons 42, wobei sich das Diazo-C-atom wahrscheinlich zwischen die beiden Carbonylgruppen eingeschoben hatte.

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf 3,3-Diphenylindandion(1,2) entstand je nach den Reaktionsbedingungen das ringerweiterte α-Diketon 71, der ringerweiterte β-Diketonenolmethyläther 15, das 5-Ring-Epoxid 74 oder ein ringerweitertes Epoxid, dem wahrscheinlich die Konstitution von 52 b zukommt. Durch weitere Umsetzungen wie Reduktion mit Lithiumalanat, Chlorhydrinbildung, Umsetzung mit Acetanhydrid und BF_3-Umlagerung konnte die Epoxidstruktur der Verbindung 52b eindeutig bewiesen werden.

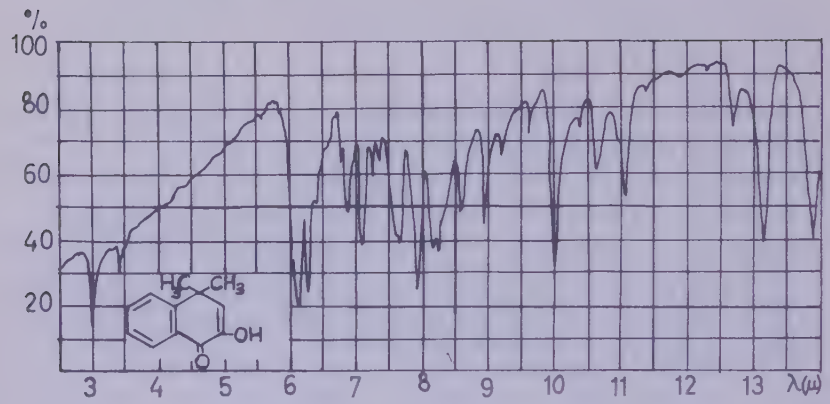
Mit Aceton und Acetophenon reagierte 3,3-Diphenylindandion(1,2) unter Zusatz von Diäthylamin zu aldolartigen Additionsverbindungen 79 und 8o.

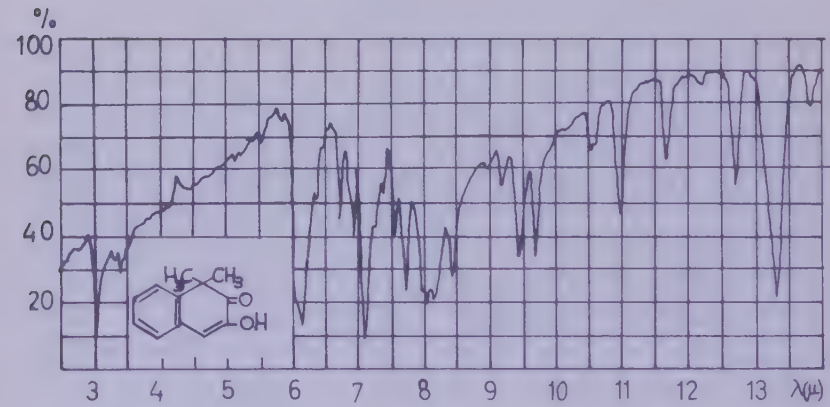
Ebenso konnte aus Diazoessigester und 3,3-Diphenylindandion(1,2) unter Diäthylaminkatalyse ein aldolartiges, stickstoffhaltiges 1:1-Addukt 82 isoliert werden. Bei der Zugabe von Säure erfolgte Umlagerung zum 6-Ring-Carbonsäureester 84, dessen 1,3-Dicarbonylstruktur durch alkalische Verseifung zur entsprechenden Carbonsäure und anschließende Decarboxylierung zum β-Diketon 9o bewiesen werden konnte.

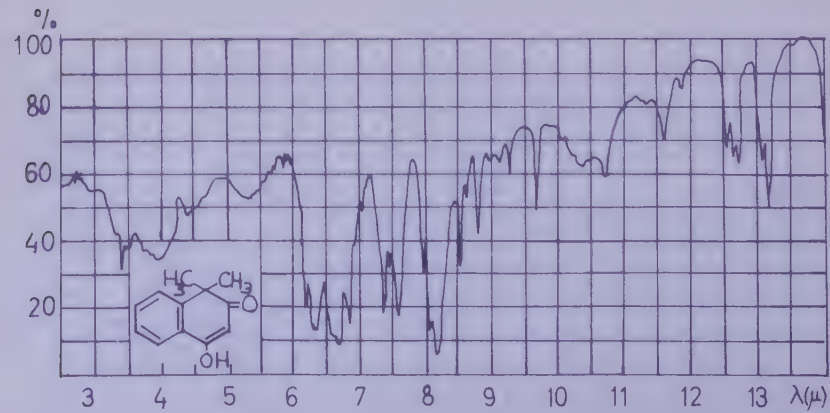
Bei der Einwirkung von ω-Diazoacetophenon auf 3,3-Diphenylindandion(1,2) fand keine Reaktion statt.

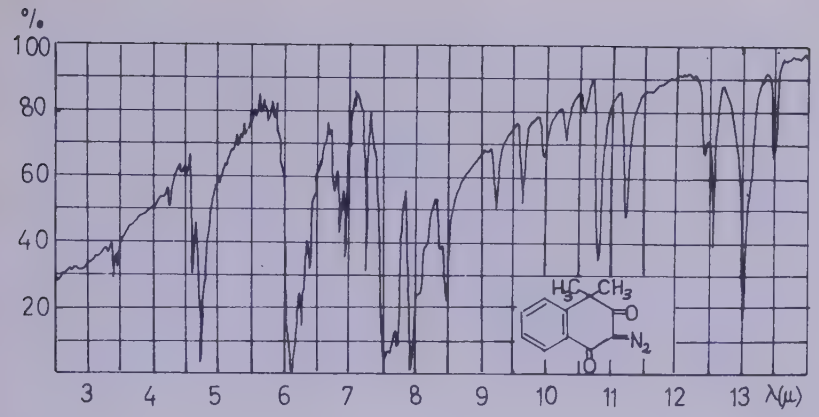
Die Umsetzung von Triketoindan mit Diazoessigester oder ω-Diazoacetophenon unter Zusatz organischer Basen führte nicht zu einem stickstoffhaltigen 1:1-Addukt. Durch Angriff der jeweiligen Diazokomponente an der besonders reaktionsfähigen mittelständigen Carbonylgruppe von Triketoindan erfolgte stets Ringerweiterung zu dem bereits bekannten 6-Ring-Carbonsäureester 95 oder -keton 1oo.

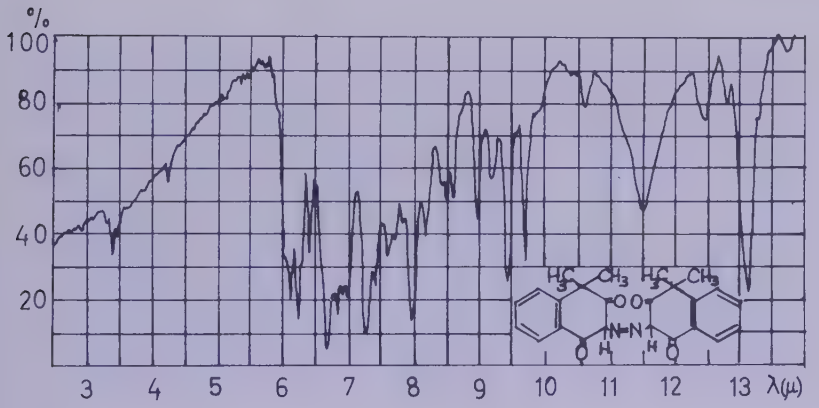
D. IR- und NMR-Spektren

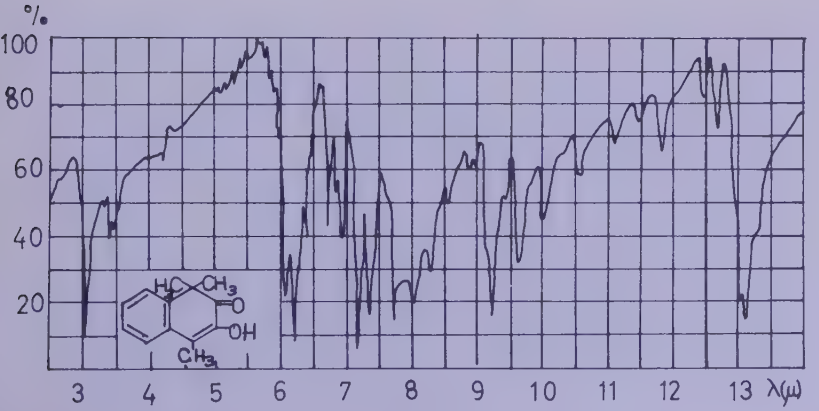


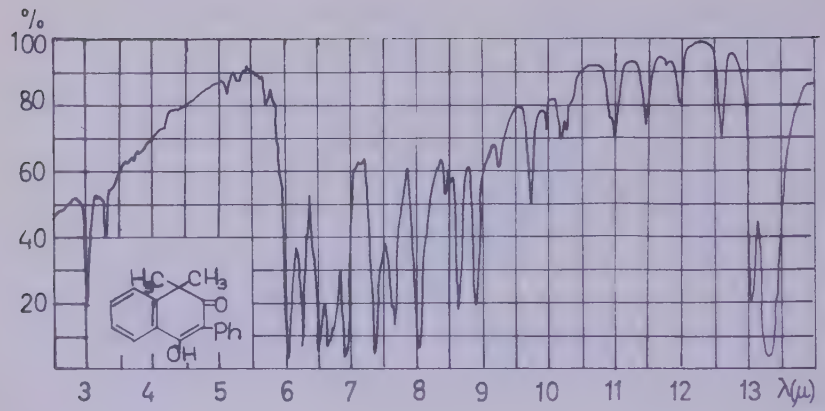


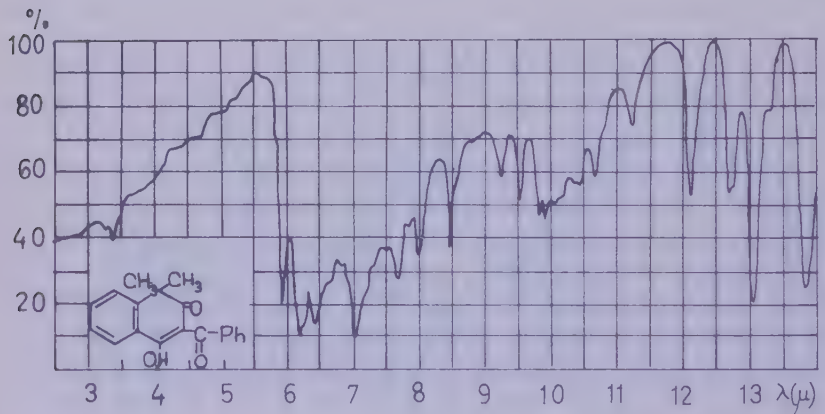


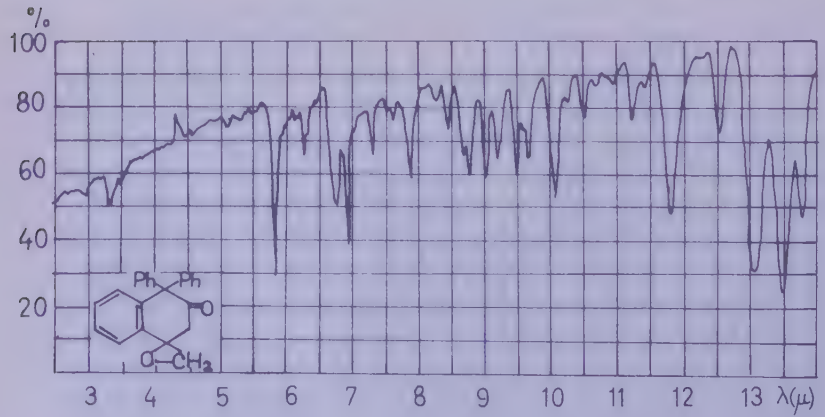

%
100
80
60
40
20
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 λ(μ)

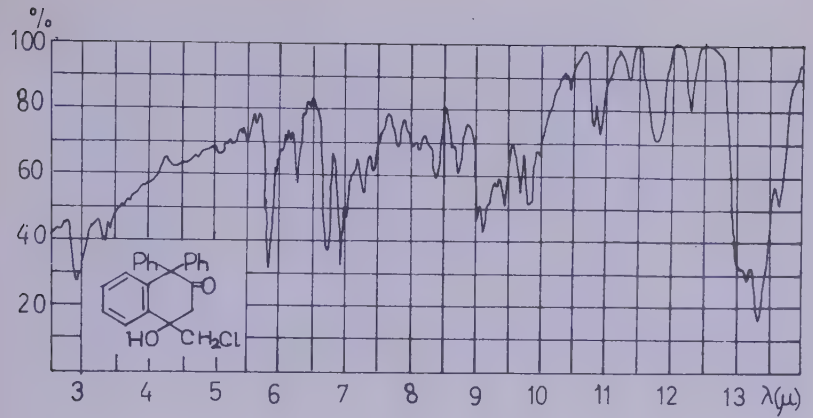

%
100
80
60
40
20
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 λ(μ)

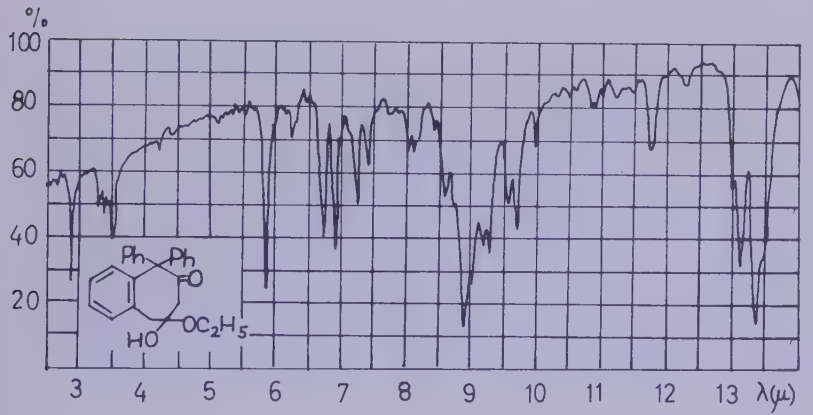

%
100
80
60
40
20
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 λ(μ)

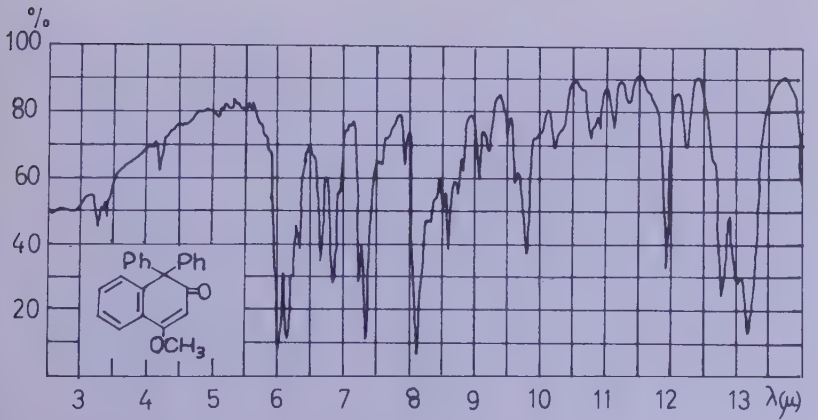

%
100
80
60
40
20
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 λ(μ)

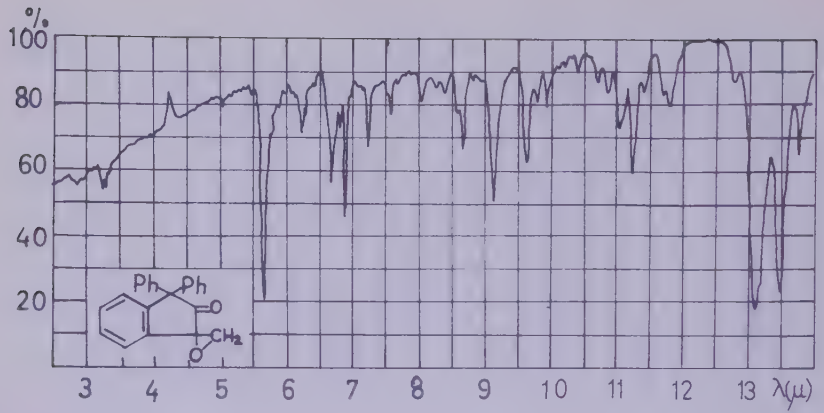

%
100
80
60
40
20
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 λ(μ)

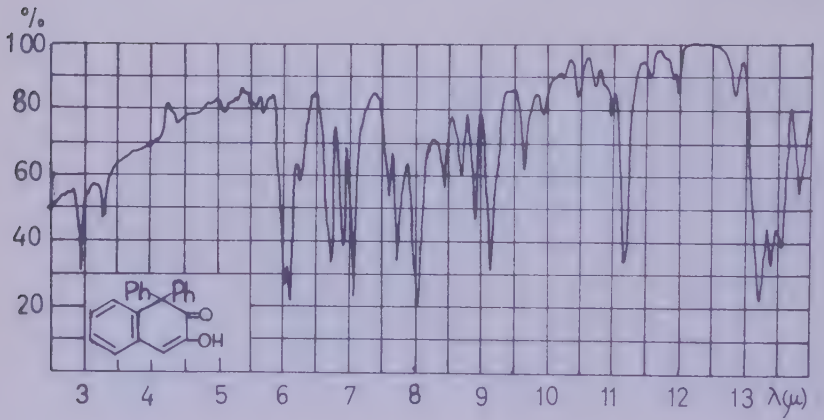

%
100
80
60
40
20
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 λ(μ)

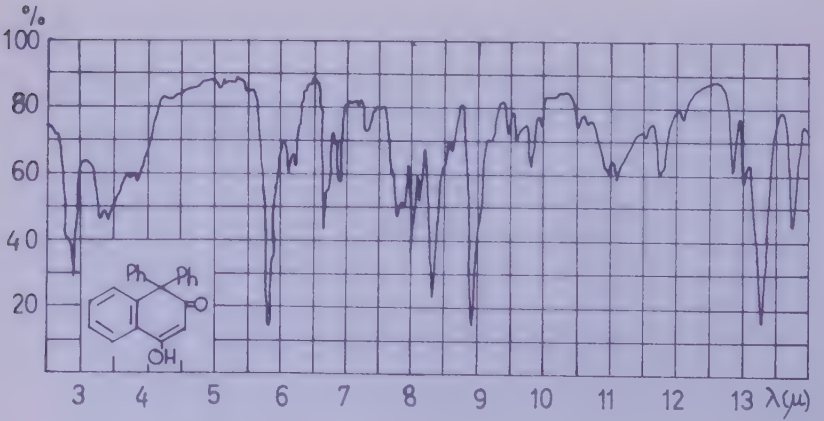

%
100
80
60
40
20
Ph
Ph
O
HO
CH2Cl
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
λ(μ)

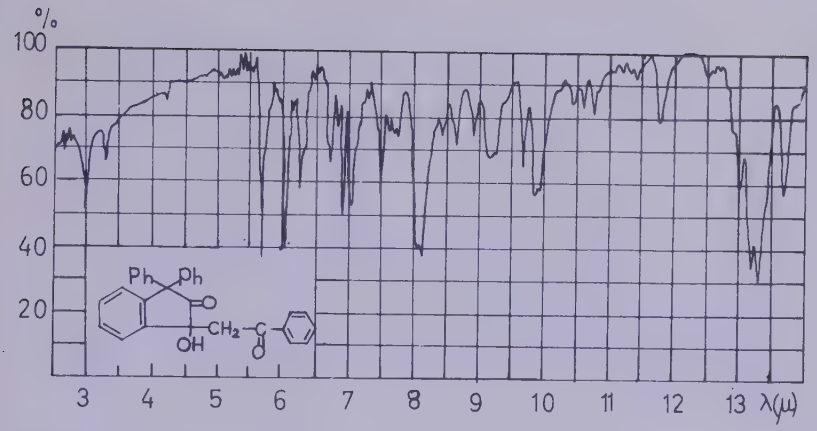

%
100
80
60
40
20
Ph
Ph
O
HO
OC2H5
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
λ(μ)

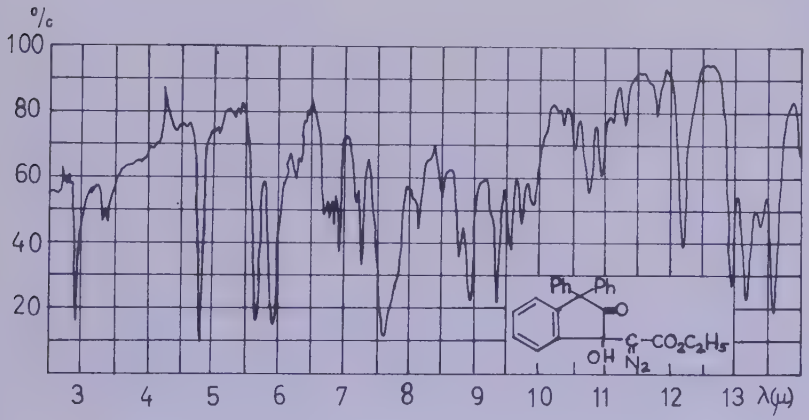

%
100
80
60
40
20
Ph
Ph
O
OCH3
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
λ(μ)

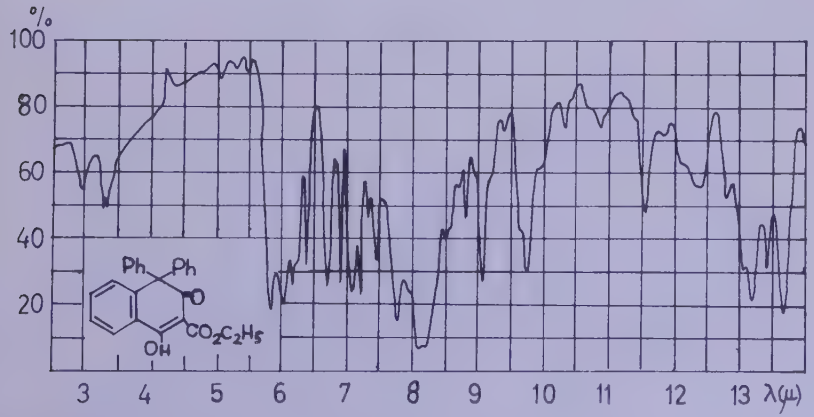

%
100
80
60
40
20
Ph
Ph
O
CH₂
O
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 λ(μ)

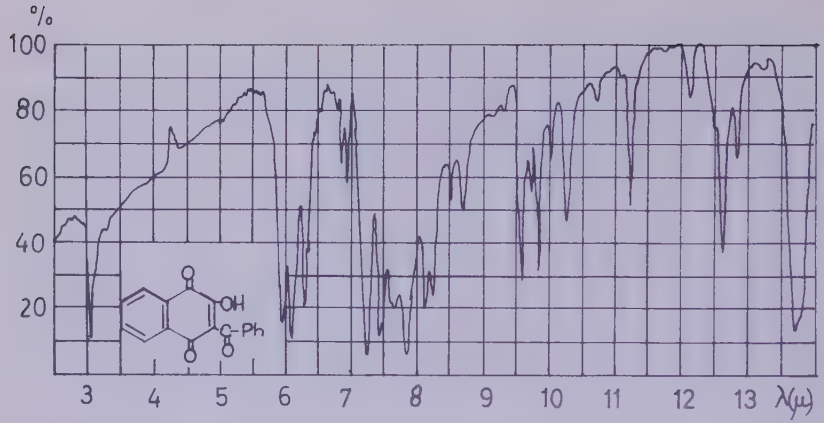

%
100
80
60
40
20
Ph
Ph
O
OH
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 λ(μ)

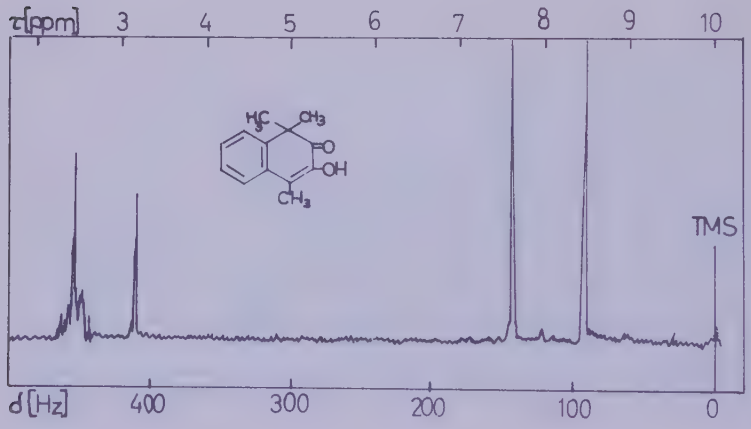

%
100
80
60
40
20
Ph
Ph
O
OH
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 λ(μ)

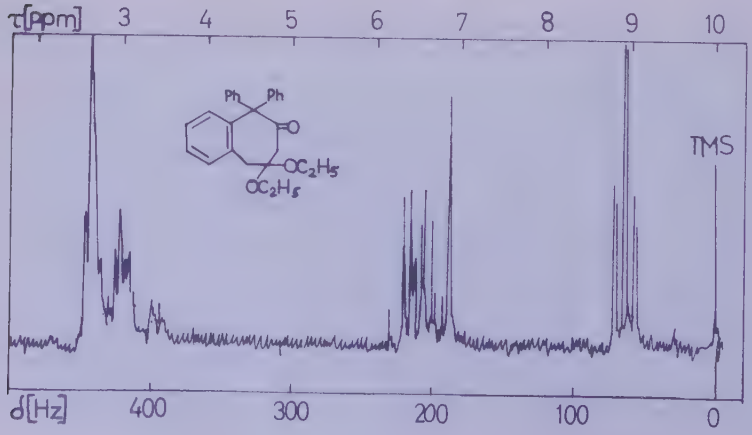

%
100
80
60
40
20
Ph
Ph
O
CH2
C
O
OH
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 λ(μ)


%
100
80
60
40
20
Ph
Ph
O
C
CO2C2H5
OH
N2
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 λ(μ)


%
100
80
60
40
20
Ph
Ph
O
CO2C2H5
OH
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 λ(μ)


%
100
80
60
40
20
OH
C-Ph
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 λ(μ)


τ[ppm] 3 4 5 6 7 8 9 10
H3C
CH3
O
OH
CH3
TMS
δ[Hz] 400 300 200 100 0


τ[ppm] 3 4 5 6 7 8 9 10
Ph
Ph
O
OC2H5
OC2H5
TMS
δ[Hz] 400 300 200 100 0

E. EXPERIMENTELLER TEIL

I. Versuche mit 3,3-Dimethylindandion(1,2)

1. Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Diazomethan in Äther

3,5 g 3,3-Dimethylindandion(1,2)(o,o2 Mol) wurden in 2o ml Äther suspendiert und bei Raumtemperatur tropfenweise mit 1oo ml ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Es setzte sofort starke Stickstoffentwicklung ein. Nach 2o Minuten wurde die überschüssige Diazomethanlösung abgesaugt, der Rückstand in Äther aufgenommen und einige Male mit insgesamt 2oo ml 1o %iger Natriumcarbonatlösung extrahiert. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung fiel ein weißer Niederschlag des ringerweiterten β-Diketons 12 vom Fp 198 - 199° (Lit. (48): 2o3 - 2o4°) aus.

Ausbeute: o,8 g (21 % d.Th.)

Der Ätherrückstand wurde dreimal mit je 5o ml 5 %iger Natronlauge extrahiert. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verd. HCl fiel ein gelbes Öl an, das mit Äther extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend mit Petroläther versetzt wurde. Nach kräftigem Reiben und starkem Kühlen konnten gelbe Kristalle des ringerweiterten α-Diketons, des 4,4-Dimethyltetralindions(1,2) 21 isoliert werden.

Aus Petroläther hellgelbe Nädelchen vom Fp 57 - 58° (Lit. (8): 7o - 71°).

Ausbeute: o,9 g (24 % d.Th.)

$C_{12}H_{12}O_2$	(188,2)	Ber.	C 76,56	H 6,42
		Gef.	C 76,7	H 6,49

Die Verbindung gab mit methanolischer $FeCl_3$-lösung eine braune Farbreaktion.

Das bei der Extraktion zurückbleibende Öl wurde zur Verseifung der Enolmethyläther 24 in 25 ml Methanol gelöst, 5o ml halbkonz. Salzsäure hinzugegeben und drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Danach wurde die Lösung mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Beim Ansäuern der wässrigen Phase fielen weiße Kristalle des β-Diketons 12 vom Fp 198 - 199° aus.

Ausbeute: o,5 g (13 % d.Th.)

Gesamtausbeute an α- und β-Diketon (bzw. β-Diketon-Enoläther): 2,2 g (58 % d.Th.)

2. Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Diazomethan "in situ"

3,5 g 3,3-Dimethylindandion(1,2) (o,o2 Mol) wurden nach und nach zu einer abgekühlten Mischung aus 8o ml Methanol und 2,5 g KOH (o,o4 Mol) gegeben. Nach Abkühlen auf 0° wurde portionsweise 2,3 g Nitrosomethylharnstoff (o,o2 Mol) zugefügt. Man wartete bei jeder Zugabe, bis die sofort einsetzende Stickstoffentwicklung größtenteils beendet war. Nach zwölf Stunden wurde die Lösung eingeengt, in wenig Wasser aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei sich ein braunes, zähflüssiges Öl abschied. Dieses wurde in 1oo ml Äther aufgenommen, die Ätherlösung dreimal mit je 6o - 7o ml 1o %iger Na_2CO_3-lösung geschüttelt. Beim Ansäuern der wässrigen Schicht fielen weiße Kristalle des ringerweiterten β-Diketons 12 aus, die aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wurden.

Fp: 198 - 199° (Lit. (48): 2o3 - 2o4°)

Ausbeute: o,9 g (24 % d.Th.)

Mit methanolischer $FeCl_3$-lösung keine Farbreaktion.

Die Ätherschicht wurde nun dreimal mit je 5o ml 5 %iger Natronlauge extrahiert. Beim vorsichtigen Ansäuern der alkalischen Lösung mit verd. Salzsäure fielen nach kräftigem Reiben gelbliche Kristalle des ringerweiterten α-Diketons, des 4,4-Dimethyltetralindions(2,3) 13, aus, die aus Methanol/Wasser umkristallisiert wurden.

Fp: 99 - 1oo° (Lit. (9): 1o1 - 1o2°)

Ausbeute: 1,3 g (34 % d.Th.)

$C_{12}H_{12}O_2$	(188,2)	Ber.	C 76,56	H 6,42
		Gef.	C 76,1	H 6,57

Die Verbindung gab mit methanolischer $FeCl_3$-lösung eine braunviolette Farbreaktion.

Aus dem zurückbleibenden Öl konnte keine kristalline Verbindung mehr isoliert werden.

Gesamtausbeute an α- und β-Diketon: 2,2 g (58 % d.Th.)

3. Umsetzung des α-Diketons 21 mit o-Phenylendiamin zu 22

o,5 g α-Diketon 21 wurden in 5 ml Äthanol gelöst und eine Lösung von o,5 g o-Phenylendiamin in 5 - 1o ml Äthanol hinzugegeben. Die Mischung wurde 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und anschließend mit etwas Wasser verdünnt. Beim Anreiben setzte Kristallisation ein. Umkristallisation aus wässrigem Äthanol unter Zusatz von A-Kohle ergab hellgelbe Nädelchen vom Fp 113 - 114° (Lit. (8): 114 - 116°)

$C_{18}H_{16}N_2$	(26o,3)	Ber.	C 83,o5	H 6,19	N 1o,76
		Gef.	C 82,6	H 6,29	N 1o,8

4. Umsetzung von 4,4-Dimethyltetralindion(1,3) 12 mit o,5 Mol Tosylazid zum Azofarbstoff 26

2,8 g β-Diketon 12 wurden in 25 ml Äthanol gelöst und 1,5 g Tosylazid sowie 2 - 3 ml Piperidin hinzugefügt und die Mischung zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die braun-orangefarbene Lösung mit 2o - 3o ml Wasser versetzt und anschließend mit konz. HCl sauer gemacht, wobei ein hellroter, leuchtender Niederschlag ausfiel.

Aus Benzol/Äthanol leuchtendrote kleine Kristalle vom Fp 226°.

Ausbeute: 2,6 g (87 % d.Th.)

$C_{24}H_{22}N_2O_4$	(4o2,5)	Ber.	C 71,61	H 5,51	N 6,96
		Gef.	C 71,6	H 5,53	N 6,8

5. Umsetzung von 4,4-Dimethyltetralindion(1,3) 12 mit 1 Mol Tosylazid zur 2-Diazoverbindung 25

Die Mischung von 3,5 g β-Diketon 12 und 2 g Triäthylamin in 4o ml Äthanol wurde auf 0° abgekühlt, auf einmal mit 3,6 g Tosylazid versetzt und eine Stunde im Kältebad gerührt. Beim Anreiben erhielt man 2,1 g schwach rosa gefärbte Kristalle. Das Filtrat wurde in Äther aufgenommen und mit 3oo ml Kalilauge (4 g KOH, 3oo ml H_2O) extrahiert. Die Ätherphase wurde über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand in Äthanol aufgenommen. Nach zweitägigem Stehen im Tiefkühlfach hatten sich weitere o,8 g Diazoketon 25 abgeschieden.

Aus Äthanol schwach rosa gefärbte Kristalle vom Zers.pkt. 1o7 - 1o8°.

Ausbeute:	2,9 g	(75 % d.Th.)			
$C_{12}H_{10}N_2O_2$	(214,4)	Ber.	C 67,28	H 4,71	N 13,08
		Gef.	C 67,6	H 4,76	N 12,8

6. Verkochen des Diazoketons 25 in Eisessig

1,5 g Diazoketon 25 wurden in 2o ml Eisessig gelöst, auf etwa 8o° erhitzt und unter Rühren o,2 g Cu-pulver hinzugegeben. Es setzte sofort Stickstoffentwicklung unter Braunfärbung der Lösung ein. Nach 45 Minuten wurde die Lösung filtriert, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 3o ml Wasser versetzt. Nach einigen Stunden hatte sich ein bräunlicher Niederschlag abgeschieden.

Aus Äthanol/Wasser weiße Kristalle vom Fp 197°.

Die Verbindung zeigte mit dem β-Diketon 12 keine Mischschmelzpunktsdepression sowie ein identisches IR-Spektrum.

7. Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Diazoäthan "in situ" zu 28 und 3o

3,5 g 3,3-Dimethylindandion(1,2) (o,o2 Mol) wurden in einer Mischung aus 2,8 g KOH (o,o5 Mol) und 75 ml Methanol gelöst, auf 0° abgekühlt und portionsweise mit 2,9 g Nitrosoäthylharnstoff (o,o25 Mol) versetzt. Nach zwei Tagen wurde die rotbraune Lösung angesäuert und das Lösungsmittel eingedampft. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und einige Male mit insgesamt 2oo ml 1o %iger Natriumcarbonatlösung extrahiert. Beim Ansäuern und anschließendem Kühlen schieden sich weiße Kristalle von 28 ab, die aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert wurden.

Fp: 133° (Lit. (3): 133°)

Ausbeute: 1,9 g (47 % d.Th.)

Die Verbindung gab mit methanolischer $FeCl_3$-lösung keine Farbreaktion.

Der Ätherrückstand wurde anschließend mit 3 %iger kalilauge geschüttelt und die wässrige Phase mit verd. HCl angesäuert. Das sich abscheidende Öl wurde in einem Methanol/Wasser-Gemisch mehrere Tage im Kühlschrank aufbewahrt, wobei sich bräunliche Kristalle abschieden. Es handelte sich um das ringerweiterte α-Diketon 3o.

Aus Petroläther gelbliche Nädelchen vom Fp 91 - 92°.

Ausbeute: o,2 g (5 % d.Th.)

Die Verbindung gab mit methanolischer $FeCl_3$-lösung eine dunkel-violette Farbreaktion.

Gesamtausbeute: 2,1 g (52 % d.Th.)

$C_{13}H_{14}O_2$ (2o2,25) Ber. C 77,2o H 6,97
Gef. C 77,o H 7,o7

8. Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit Phenyldiazomethan "in situ" zu 33 und 34

3,5 g 3,3-Dimethylindandion(1,2) (o,o2 Mol) wurden langsam zu einer abgekühlten Mischung aus 3 g KOH (o,o5 Mol) und 75 ml Methanol gegeben. Danach wurde die Lösung unter Eiskühlung nach und nach mit 9 g 1-Benzyl-1-nitroso-3-nitroguanidin (o,o4 Mol) versetzt. Bei jeder Zugabe setzte eine starke Stickstoffentwicklung ein. Nach zwei Tagen hatte sich die zunächst rote Lösung unter Abscheidung eines hochschmelzenden Produktes gelb gefärbt. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat mit verd. Salzsäure angesäuert

und im Vakuum größtenteils eingeengt. Der Rückstand wurde in 1oo ml Äther aufgenommen und einige Male mit insgesamt 2oo ml 1o %iger Natriumcarbonatlösung extrahiert. Beim Ansäuern der wässrigen Phase bildete sich zunächst ein Öl, das nach Zugabe von Äthanol und kräftigem Reiben kristallisierte.

Umkristallisation aus wässrigem Äthanol ergab weiße Kristalle des ringerweiterten β-Diketons 33 vom Fp 14o°.

Ausbeute: 1,9 g (36 % d.Th.)

Das Produkt 33 gab mit methanolischer $FeCl_3$-lösung keine Farbreaktion.

$C_{18}H_{16}O_2$	(264,3)	Ber.	C 81,8o	H 6,1o
		Gef.	C 81,6	H 6,12

Die zurückbleibende Ätherphase wurde mit 1oo ml 5 %iger Natronlauge geschüttelt, wobei sich ein gelber, voluminöser Niederschlag bildete. Dieserwurde abfiltriert, in einem Äthanol/Wasser-Gemisch suspendiert und mit verd. HCl angesäuert. Es schieden sich beim Kühlen bräunlich-gelbe Kristalle des ringerweiterten α-Diketons 34 ab.

Umkristallisieren aus Methanol/Wasser ergab farblose Kristalle vom Fp 115° (Lit. (3): 115°).

Ausbeute: 1,3 g (24 % d.Th.)

Die Verbindung gab mit methanolischer $FeCl_3$-lösung eine violette Farbreaktion.

Gesamtausbeute an α- und β-Diketon: 3,2 g (6o % d.Th.)

9. Umsetzung von 4,4-Dimethyl-2-phenyl-tetralindion(1,3) 33 mit Acetanhydrid zu 31

o,3 g β-Diketon 33 wurden in 5 ml Acetanhydrid unter Zusatz einer Spatelspitze Na-acetat eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Eingießen in Wasser bildeten sich weiße Kristalle, die nach der Umkristallisation aus Äthanol/Wasser bei 157° schmolzen.

$C_{2o}H_{18}O_3$	(3o6,36)	Ber.	C 78,41	H 5,92
		Gef.	C 78,3	H 5,81

1o. Umsetzung von 4,4-Dimethyl-2-phenyl-tetralindion(1,3) 33 mit Diazomethan zu 32

o,4 g β-Diketon 33 wurden in 5 ml Äther suspendiert und unter Rühren 15 ml ätherische Diazomethanlösung tropfenweise hinzugefügt, wobei sofort eine starke Stickstoffentwicklung einsetzte. Nach zwei Stunden wurde das Lösungsmittel abgesaugt und der Rückstand in einem Methanol/Wasser-Gemisch aufgenommen. Bei längerem Stehen und starkem Kühlen bildeten sich weiße, feine Nädelchen, die nach der Umkristallisation aus Äthanol/Wasser bei 124 - 125° schmolzen.

$C_{19}H_{18}O_2$	(278,35)	Ber.	C 82,oo	H 6,52
		Gef.	C 81,6	H 6,52

11. Kupplung von 4,4-Dimethyl-2-phenyl-tetralin-dion(1,3) 33 mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid zu 37

0,5 g β-Diketon 33 wurden in 10 ml Äthanol gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung hinzugegeben. Der sofort anfallende gelbe Niederschlag wurde 30 Minuten im Kältebad gerührt, abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Bei Versuchen der Umkristallisation aus Äthanol wurde die Verbindung harzig; sie konnte daher nicht analysiert werden.

12. Japp-Klingemann-Spaltung des Azokupplungsproduktes 37

Das oben erhaltene rohe Kupplungsprodukt 37 wurde in 15 ml Methanol gelöst und 50 ml 15 %ige wässrige Kalilauge hinzugefügt. Die tiefviolette Lösung wurde vier Stunden unter Rückfluß gekocht, abgekühlt und mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei ein gelber Niederschlag ausfiel. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt in Äther gelöst, dreimal mit je 50 ml 10 %iger Natriumcarbonatlösung extrahiert und mit verd. Salzsäure wieder ausgefällt. Es handelte sich um 38 bzw. 39.

Aus Benzol/Petroläther kleine gelbe Kristalle vom Fp 210°.

$C_{24}H_{21}N_3O_5$	(431,45)	Ber.	C 66,81	H 4,90	N 9,74
		Gef.	C 67,5	H 4,93	N 8,8

13. Umsetzung von 4,4-Dimethyl-1-phenyl-tetralin-dion(2,3) 34 mit Diazomethan zu 35

o,4 g α-Diketon 34 wurden in 5 ml Äther gelöst und langsam 15 ml Diazomethanlösung hinzugefügt. Die sofort einsetzende Stickstoffentwicklung war nach 15 Minuten unter gleichzeitiger Abscheidung weißer Kristalle beendet. Das entstandene Produkt 35 wurde abgesaugt und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert.

Fp:	149 - 15o°			
Ausbeute:	o,4 g	(95 % d.Th.)		
$C_{19}H_{18}O_2$	(278,35)	Ber.	C 82,oo	H 6,52
		Gef.	C 81,9	H 6,51

14. Umsetzung von 3,3-Dimethylindandion(1,2) mit ω-Diazoacetophenon unter $ZnCl_2$-Katalyse zu 42

Zu einer Lösung von 3,5 g 3,3-Dimethylindandion(1,2) in 6o ml abs. Benzol wurden unter Rühren und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit 3,8 g ω-Diazoacetophenon und innerhalb von vier Tagen 2 g wasserfreies $ZnCl_2$ in kleinen Portionen gegeben. Bei der Zugabe von $ZnCl_2$ setzte eine sehr mäßige Stickstoffentwicklung ein. Danach wurde das Lösungsmittel abgesaugt, der Rückstand in Methanol gelöst und mit verd. HCl versetzt. Das sich abscheidende Öl wurde in 5o ml Äther aufgenommen und mehrere Male mit insgesamt 25o ml 1o %iger Na_2CO_3-lösung extrahiert. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung und anschließendem Kühlen fiel 42 als gelbliches Produkt aus.

Umkristallisation aus wässrigem Äthanol ergab hellgelbe Kristalle vom Fp 87 - 88°.

Ausbeute: 1,2 g (2o % d.Th.)

Die Verbindung gab mit methanolischer $FeCl_3$-lösung eine rote Farbreaktion.

$C_{19}H_{16}O_3$	(292,34)	Ber.	C 78,o6	H 5,51
		Gef.	C 78,1	H 5,51

Der in Äther gelöste Rückstand wurde anschließend mit insgesamt 2oo ml 3 %iger Natronlauge extrahiert und die alkalische Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert. Das sich abscheidende rote Öl wurde in Methanol aufgenommen und die Lösung mit H_2O versetzt. Nach längerem Stehen und starkem Kühlen hatten sich gelbe Kristalle von 42 oder 43 abgeschieden, die eine grüne $FeCl_3$-Reaktion gaben. Beim Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther oder Äthanol/Wasser wurde das Produkt schmierig.

15. Umsetzung von 4,4-Dimethyl-2-benzoyl-tetralindion(1,3) 42 mit Diazomethan zu 45

o,1 g 42 wurden in wenig Äther suspendiert und bei 0^o mit 1o ml ätherischer Diazomethanlösung übergossen. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel abgesaugt, der Rückstand in Methanol aufgenommen und mit etwas Wasser versetzt. Beim längeren Stehen und Kühlen bildeten sich gelbliche Kristalle von 45.

Aus Äthanol/Wasser weiße, längliche Kristalle vom Fp 124^o.

$C_{2o}H_{18}O_3$	(3o6,36)	Ber.	C 78,41	H 5,92
		Gef.	C 78,1	H 5,89

II. Versuche mit 3,3-Diphenylindandion(1,2)

1. Darstellung von 3,3-Diphenylindandion(1,2)

a) β,β,β-Triphenylpropionsäure (21)

26 g Triphenylcarbinol und 36 g Malonsäure wurden gemischt und in einem Dreihalskolben mit Heizpilz, Kontaktthermometer und absteigendem Kühler vier Stunden auf 135° erhitzt. Die während der Reaktion entstehende Essigsäure und das Wasser destillierten dabei teilweise über. Die Schmelze wurde in 750 ml 4 %ige Natronlauge gegossen, zum Sieden erhitzt, filtriert und mit Salzsäure angesäuert. Dabei fiel die β,β,β-Triphenylpropionsäure in weißen Flocken aus.

Ausbeute: 15 g (58 % d.Th.)

Umkristallisieren aus CCl_4 ergab farblose Kristalle vom Fp 178° (Lit. (21): 178°).

b) β,β,β-Triphenylpropionsäurechlorid (21)

50 g β,β,β-Triphenylpropionsäure wurden mit 140 ml frisch destilliertem $SOCl_2$ zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde im Vakuum abgesaugt, der Rückstand aus Benzin F umkristallisiert.

Ausbeute: 46 g (87 % d.Th.)

Fp: 128° (Lit. (21): 128°)

c) 3,3-Diphenylindanon-(1) (21)

30 g β,β,β-Triphenylpropionsäurechlorid wurden in 100 ml Benzol gelöst und unter Rühren nach und nach 12 g wasserfreies $AlCl_3$ zugegeben. Nach Ende der lebhaften Reaktion

wurde eine Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die Mischung auf Eis/Salzsäure gegossen und mit Benzol extrahiert. Nach Trocknen über $CaCl_2$ und Absaugen des Lösungsmittels fielen 21 g 3,3-Diphenylindanon-(1) an (79 % d.Th.).

Umkristallisieren aus Äthanol ergab weiße Kristalle vom Fp 133 - 134° (Lit. (21): 132 - 133°).

d) 3,3-Diphenyl-2-oximinoindanon-(1) (4)

3 g 3,3-Diphenylindanon-(1) wurden in einer Mischung aus 1oo ml Methylcellosolve und 1o ml konz. HCl suspendiert und unter Rühren 3 g Isoamylnitrit zugetropft. Nach vier Stunden wurde die klare gelbe Lösung mit 2oo ml Wasser verdünnt, wobei ein hellgelber Niederschlag ausfiel.

Aus Eisessig hellgelbe Kristalle vom Fp 273° (Lit.(4): 273°). Der Fp fiel im Laufe der Zeit bis 2o6 - 2o9° (4).

e) 3,3-Diphenylindandion(1,2) (6)

2 g 3,3-Diphenyl-2-oximinoindanon-(1) wurden mit 15 ml Eisessig, 8 ml 4o %iger Formalinlösung und 4 ml konz. HCl 16 Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Kühlen schieden sich orangefarbene Kristalle ab, deren Menge durch Zugabe von Wasser noch vermehrt werden konnte.

Aus Äthanol orangefarbene Kristalle vom Fp 151°.
(Lit. (6): 148 - 15o°)

Ausbeute: 1,5 g (81 % d.Th.)

2. Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Diazomethan in Methanol zu 52 und 15

3 g 3,3-Diphenylindandion(1,2) (o,o1 Mol) wurden in 6o ml heißem Methanol gelöst, auf 0° abgekühlt, wobei das α-Diketon größtenteils wieder ausfiel, und tropfenweise mit 1oo ml ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Es setzte sofort starke Stickstoffentwicklung ein. Nach einer Stunde wurde die überschüssige Diazomethanlösung abgesaugt und der Rückstand in Äthanol aufgenommen. Es schieden sich sogleich farblose Kristalle des ringerweiterten Epoxids 52 ab, die abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert wurden.

Fp:	18o - 182°	(Lit. (4): 18o - 182°)
Ausbeute:	1,3 g	(39,5 % d.Th.)

Das Produkt gab mit methanolischer $FeCl_3$-lösung keine Farbreaktion.

Aus der äthanolischen Mutterlauge schieden sich nach Zusatz von Petroläther nach etwa einer Woche weiße kristalle von 15 ab, die abgesaugt und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wurden.

Fp:	161 - 162°	
Ausbeute:	o,35 g	(1o,5 % d.Th.)

$C_{23}H_{18}O_2$	(326,37)	Ber. C 84,64	H 5,56
		Gef. C 84,3	H 5,58

Gesamtausbeute: 1,65 g (5o % d.Th.)

3. Reduktion des Epoxids 52 mit Lithiumalanat zum Diol 54

Zu einer Suspension von o,15 g $LiAlH_4$ in 2o ml abs. Äther wurden o,45 g Epoxid 52 gegeben, die Mischung 1,5 Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend noch 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde auf Eis/Salzsäure gegossen und ausgeäthert. Nach Trocknen des Äthers über Na_2SO_4 und Absaugen des Lösungsmittels hinterblieben lange weiße Kristalle, die nach Umkristallisation aus Äthanol/Wasser den Schmelzpunkt 167 - 169° aufwiesen.

$C_{23}H_{22}O_2$	(33o,43)	Ber.	C 83,6o	H 6,71
		Gef.	C 83,5	H 6,81

4. Umsetzung des Epoxids 52 mit Salzsäure zum Chlorhydrin 61

o,5 g Epoxid 52 wurden in 1o ml Äthanol suspendiert, 1o ml halbkonz. Salzsäure hinzugegeben und die Mischung vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde das ausgefallene weiße Produkt abgesaugt und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert.

Fp: 137 - 138°

Ausbeute: o,5 g (91 % d.Th.)

$C_{23}H_{19}ClO_2$	(362,86)	Ber.	C 76,13	H 5,27	Cl 9,77
		Gef.	C 75,9	H 5,24	Cl 8,6

5. Umsetzung des Epoxids 52 mit Acetanhydrid zu 59

o,2 g Epoxid 52 wurden in 4 ml Acetanhydrid unter Zusatz einer kleinen Spatelspitze Na-acetat 1,5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Anschließend wurde die Lösung in 3o ml Wasser gegossen, um das überschüssige Acetanhydrid zu hydrolysieren. Nach 3o Minuten hatten sich weiße Kristalle abgeschieden, die nach Absaugen aus Äthanol/Wasser unter Zusatz von A-Kohle umkristallisiert wurden.

Fp: 133 - 135°

Ausbeute: o,2 g (84 % d.Th.)

$C_{25}H_{22}O_4$ (386,45) Ber. C 77,71 H 5,74
Gef. C 78,2 H 5,73

6. Umlagerung des Epoxids 52 mit BF_3-Ätherat zu 62 und 63

o,5 g Epoxid 52 wurden in 1o ml Äther gelöst, mit 3 ml BF_3-Ätherat versetzt und die Mischung acht Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend wurde mit 2 n Natriumcarbonatlösung hydrolysiert, die Lösung mit Äther extrahiert und die Ätherphase über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in der Wärme in Äthanol gelöst; beim Kühlen der Lösung fiel nach einiger Zeit das Ketal 63 aus.

Aus Äthanol/Wasser weiße Kristalle vom Fp 132 - 133°.

Ausbeute: o,3 g (49 % d.Th.)

$C_{27}H_{28}O_3$ (4oo,5) Ber. C 8o,97 H 7,o4
Gef. C 8o,6 H 7,oo

Beim Einengen der Mutterlauge fiel eine weitere Verbindung an, nämlich das Halbketal 62.

Aus wässrigem Äthanol gelbliche Kristalle vom Fp 161 - 162°.

Ausbeute: o,2 g (35 % d.Th.)

$C_{25}H_{24}O_3$	(372,47)	Ber.	C 8o,61	H 6,49
		Gef.	C 8o,o	H 6,5o

7. Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Diazomethan in Äther zu 4,4-Diphenyltetralindion(2,3) 71

Eine Suspension von 3 g 3,3-Diphenylindandion(1,2) (o,o1 Mol) in 5o ml Äther wurde unter Rühren auf einmal mit 1oo ml ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Ohne jegliche Stickstoffentwicklung war nach zwei Stunden das orangefarbene Ausgangsprodukt in Lösung gegangen, nach weiterem Rühren trat eine Farbänderung von orange nach hellgelb ein.

Eine vorsichtig vom Lösungsmittel befreite Probe gab mit methanolischer $FeCl_3$-lösung keine Farbreaktion.

Nach zwölf Stunden wurde der Äther abgedampft, wobei gegen Ende eine kräftige Stickstoffentwicklung einsetzte. Der Rückstand wurde in 5o ml Äthanol aufgenommen und etwa zwei Stunden gerührt, bis die mäßige Stickstoffentwicklung vollkommen beendet war.

Eine Probe dieser Lösung gab eine dunkelbraune $FeCl_3$-Farbreaktion, die auf Zugabe von einem Tropfen Pyridin noch verstärkt wurde.

Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 5o ml Äther aufgenommen und unter Rühren mit 15o ml 4 %iger NaOH versetzt. Es bildete sich ein gelber Niederschlag, der abfiltriert und mit kaltem Äther gewaschen wurde

Danach wurde er in einem Methanol/Wasser-Gemisch suspendiert und mit verd. HCl angesäuert. Das ausgefallene Produkt 71 wurde abgesaugt und ergab nach der Umkristallisation aus Petroläther oder Äthanol hellgelbe Nädelchen vom Fp 174°.

Ausbeute: o,95 g (3o % d.Th.)

$C_{22}H_{16}O_2$	(312,37)	Ber.	C 84,59	H 5,16
		Gef.	C 84,7	H 5,2o

Aus dem Rückstand, der - wie aus dem Dünnschichtchromatogramm zu ersehen war - noch mindestens drei weitere Substanzen enthielt, konnten keine weiteren Produkte isoliert werden.

8. Umsetzung von 4,4-Diphenyltetralindion(2,3) 71 mit Acetanhydrid zu 73

o,2 g 4,4-Diphenyltetralindion(2,3) 71 wurden mit 5 ml Acetanhydrid unter Zusatz einer kleinen Spatelspitze Na-acetat 3o Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und anschließend in Wasser gegossen. Nach der Hydrolyse des überschüssigen Acetanhydrids fiel das Acetylderivat 73 aus.

Aus wässrigem Äthanol weiße Kristalle vom Fp 192°.

$C_{24}H_{18}O_3$	(354,41)	Ber.	C 81,33	H 5,12
		Gef.	C 81,2	H 5,12

9. Umsetzung von 4,4-Diphenyltetralindion(2,3) 71 mit Diazomethan zu 72

0,25 g α-Diketon wurden langsam mit 15 ml ätherischer Diazomethanlösung übergossen. Es setzte sofort eine starke Stickstoffentwicklung ein, die nach zehn Minuten beendet war. Bei Zugabe von Petroläther fiel 72 als hellgelber Niederschlag aus, der abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert wurde.

Fp: 189°

$C_{23}H_{18}O_2$	(326,37)	Ber.	C 84,64	H 5,56
		Gef.	C 84,2	H 5,76

10. Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Diazomethan unter Zusatz von LiCl zu 74

3,0 g 3,3-Diphenylindandion(1,2) wurden in 100 ml Methanol erwärmt, auf 0° abgekühlt und zwei Spatelspitzen Lithiumchlorid zugefügt. Beim langsamen Zutropfen von 100 ml ätherischer Diazomethanlösung setzte sofort eine starke Stickstoffentwicklung ein, die nach 20 Minuten beendet war. Nach 30 Minuten wurde die gelbgrüne Lösung im Vakuum eingeengt und das zurückbleibende tiefviolette Öl in Äther aufgenommen. Bei der Zugabe von Petroläther bildete sich ein rotbrauner Niederschlag, der nach dem Dünnschichtchromatogramm aus etwa drei bis vier Substanzen bestand und nicht weiter verarbeitet wurde.

Die Mutterlauge wurde eingedampft und anschließend in Äthanol einige Tage stehen gelassen, wobei 74 als gelblichweißes Produkt ausfiel.

Aus Äthanol/Wasser lange gelbliche Nadeln vom Fp 143°.

Ausbeute: o,4 g (13 % d.Th.)

$C_{22}H_{16}O_2$	(312,4)	Ber.	C 84,59	H 5,16
		Gef.	C 84,6	H 5,14

11. Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Aceton unter Zusatz von Diäthylamin zu 79

3 g 3,3-Diphenylindandion(1,2) wurden in 4o ml Aceton gelöst, 1o Tropfen Diäthylamin zugegeben und die Mischung zwei Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Die braune Lösung wurde anschließend abgesaugt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und mit Petroläther versetzt. Dabei fielen 1,8 g einer schwach bräunlichen Substanz aus. Durch Einengen der Lösung und anschließendes Kühlen konnten noch weitere 1,o g isoliert werden.

Umkristallisation aus Benzol/Petroläther ergab fast weiße Kristalle vom Fp 146 - 147°.

Ausbeute: 2,8 g (78 % d.Th.)

$C_{24}H_{2o}O_3$	(356,43)	Ber.	C 8o,88	H 5,65
		Gef.	C 8o,8	H 5,74

12. Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Acetophenon unter Zusatz von Diäthylamin zu 8o und 81

3 g 3,3-Diphenylindandion(1,2) wurden in einer Mischung aus 2o ml Äthanol, 1o ml Benzol, 1,8 g Acetophenon und 2o Tropfen Diäthylamin eine Woche bei Raumtemperatur stehengelassen. Während dieser Zeit hatten sich große grüne und kleine gelbliche Kristalle gebildet, deren Menge durch Einengen der Lösung und anschließendes Kühlen vermehrt

werden konnte. Sie wurden abgesaugt und mechanisch getrennt.

Grüne Kristalle:

Umkristallisation aus Benzol/Petroläther ergab ein fast farbloses Produkt vom Fp 159°.

Ausbeute: 1,8 g (43 % d.Th.)

Die Analyse stimmte auf das Additionsprodukt von Acetophenon an 3,3-Diphenylindandion(1,2) 8o.

$C_{29}H_{22}O_3$	(418,5)	Ber.	C 83,23	H 5,3o
		Gef.	C 82,9	H 5,29

Gelbe Kristalle:

Umkristallisation aus Äthanol ergab Kristalle vom Fp 169°.

Ausbeute: 1,o g (25 % d.Th.)

Die Analyse stimmte auf das dehydratisierte Produkt 81.

$C_{29}H_{2o}O_2$	(4oo,48)	Ber.	C 86,97	H 5,o3
		Gef.	C 87,2	H 5,o2

Gesamtausbeute: 2,8 g (68 % d.Th.)

Das gleiche Produkt erhielt man auch durch längeres Erhitzen des Additionsproduktes 8o in Eisessig unter Zusatz von einem Tropfen konz. H_2SO_4.

13. Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Diazoessigester unter Zusatz von Diäthylamin zu 27

5 g 3,3-Diphenylindandion(1,2) (0,01 Mol) und 6 g Diazoessigester (0,05 Mol) wurden mit 15 - 20 Tropfen Diäthylamin versetzt und 8 - 10 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Danach wurde in eine Mischung aus 7 ml Äthanol und 40 ml Wasser gegossen, wobei sich allmählich Stickstoff entwickelte. Nach einer Stunde hatte sich eine zähe, mit Kristallen durchsetzte Masse gebildet, die nach Abdekantieren der darüberstehenden Lösung und Aufnehmen in Äthanol/Wasser ganz durchkristallisierte. Der gelbe Niederschlag wurde abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen.

Aus Äthanol/Wasser gelbe Nädelchen vom Zers.p. 111°.

Ausbeute: 4,1 g (quantitativ)

$C_{25}H_{20}N_2O_4$ (412,43) Ber. C 72,81 H 4,88 N 6,79
Gef. C 72,7 H 4,98 N 6,4

14. Versuch zur Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit Diazoessigester in Methanol unter Zusatz von Cu-pulver

5 g 3,3-Diphenylindandion(1,2) wurden in 50 ml Methanol suspendiert, eine Spatelspitze Cu-pulver zugefügt und 5 g Diazoessigester in 30 ml Methanol zutropfen lassen. Beim langsamen Erwärmen setzte bei etwa 40 - 50° eine starke Stickstoffentwicklung ein. Nach fünfstündigem Kochen unter Rückfluß wurde die Lösung filtriert, eingeengt und gekühlt. Dabei schieden sich 1,6 g eingesetztes 3,3-Diphenylindandion(1,2) ab. Durch Aufarbeitung des Rückstandes konnten noch weitere 1,2 g Ausgangssubstanz isoliert werden.

15. Umsetzung des Diazoadduktes 82 mit Diazomethan zu 83

o,5 g Diazoaddukt 82 wurden mit etwas Methanol befeuchtet und 4o ml Diazomethanlösung hinzugegeben. Es setzte sofort mäßige Stickstoffentwicklung ein, die nach 3o Minuten beendet war. Nach Abdampfen des Äthers bildeten sich gelbe Kristalle, die durch Kühlen vollständig abgeschieden wurden.

Umkristallisation aus Äthanol unter Zusatz von wenig Wasser ergab o,35 g (68 % d.Th.) gelbe sternenförmige Kristalle vom Zers.p. 91°.

$C_{26}H_{22}N_2O_4$	(426,48)	Ber.	C 73,22	H 5,2o	N 6,56
		Gef.	C 73,o	H 5,16	N 6,6

16. Umlagerung des Diazoadduktes 82 zum 4,4-Diphenyl-2-äthoxycarbonyl-tetralindion(1,3) 84

1 g Diazoaddukt 82 wurde in 6o ml Methanol und 1o ml Wasser gelöst und 3 ml konz. HCl hinzugegeben. Es setzte sofort eine mäßige Stickstoffentwicklung ein. Nach 3o - 4o Minuten hatte sich ein gelbes Produkt abgeschieden, das durch Zugabe von 3o ml Wasser vollständig ausgefällt wurde.

Umkristallisation aus Äthanol/Wasser ergab gelbe Kristalle vom Fp 114 - 115°.

Ausbeute: o,7 g (75 % d.Th.)

Das Produkt gab mit methanolischer $FeCl_3$-lösung eine braunrote Farbreaktion.

$C_{25}H_{2o}O_4$	(384,43)	Ber.	C 78,o9	H 5,24
		Gef.	C 78,o	H 5,21

17. Umsetzung von 4,4-Diphenyl-2-äthoxycarbonyl-tetralindion(1,3) 84 mit Acetanhydrid zur Acetylverbindung 86

o,2 g Ester wurden mit 4 ml Acetanhydrid unter Zusatz von etwas Na-acetat 9o Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Danach wurde in Wasser gegossen. Das sich abscheidende Öl wurde nach etwa 3o Minuten fest.

Umkristallisation aus wässrigem Äthanol ergab derbe, gelbliche Kristalle vom Fp 148°.

$C_{27}H_{22}O_5$ (426,47) Ber. C 76,o4 H 5,2o
Gef. C 75,7 H 5,14

18. Umsetzung von 4,4-Diphenyl-2-äthoxycarbonyl-tetralindion(1,3) 84 mit Diazomethan zum Enoläther 85

o,5 g Ester 84 wurden in 1o ml Äther suspendiert und 25 ml ätherische Diazomethanlösung zugegeben. Die sofort einsetzende Stickstoffentwicklung war nach 1o Minuten beendet. Nach Zugabe von Petroläther zur Ätherlösung fielen gelbliche Kristalle aus, die nach Umkristallisation aus Äthanol den Fp 193° zeigten.

$C_{26}H_{22}O_4$ (398,46) Ber. C 78,37 H 5,56
Gef. C 78,1 H 5,51

19. Alkalische Verseifung von 4,4-Diphenyl-2-äthoxycarbonyl-tetralindion(1,3) 84 zur Carbonsäure 89

o,5 g Ester 84 wurden mit 1oo ml 7 %iger KOH fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die gelblichbraune, fast klare Lösung wurde filtriert und nach Abkühlen vorsichtig mit verd. HCl

angesäuert. Es fiel ein hellgelber Niederschlag an, der zur weiteren Reinigung in 5o ml Äther aufgenommen und einige Male mit insgesamt 1oo ml 1o %iger Natriumcarbonatlösung extrahiert wurde. Nach vorsichtigem Ansäuern der Na_2CO_3-lösung erhielt man schwach gelbliche Kristalle, die nach sehr vorsichtiger Umkristallisation aus wässrigem Äthanol sich oberhalb 137° zersetzten.

Die Säure gab mit methanolischer $FeCl_3$-lösung eine grüne Farbreaktion.

Auf eine Analyse wurde verzichtet.

2o. Decarboxylierung von 4,4-Diphenyltetralindion(1,3)-carbonsäure-(2) 89 zum 4,4-Diphenyltetralindion(1,3) 9o

o,3 g Säure 89 wurden in einem Gemisch aus 1o ml Äthanol und 1o ml Wasser unter Zusatz von wenigen Tropfen Salzsäure zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen schieden sich weiße Kristalle ab, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus wässrigem Äthanol den Fp 193° aufwiesen.

$C_{22}H_{2o}O_4$ · 2 H_2O	(348,4)	Ber.	C 75,84	H 5,78
		Gef.	C 75,7	H 5,68

21. Kupplung von 4,4-Diphenyltetralindion(1,3) 9o mit p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung zur Azoverbindung 91

o,2 g β-Diketon 9o wurden in wenig Äthanol gelöst, auf 0° abgekühlt und unter Rühren tropfenweise mit einer überschüssigen p-Nitrobenzoldiazoniumchloridlösung versetzt. Nach 3o Minuten wurde der gebildete gelbe Niederschlag abgesaugt und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert.

Fp: 294 - 295°

$C_{28}H_{19}N_3O_4$	(461,48)	Ber.	C 72,87	H 4,15	N 9,11
		Gef.	C 72,9	H 4,17	N 8,8

22. Umsetzung von 4,4-Diphenyltetralindion(1,3) 9o mit Diazomethan zum Enoläther 15

o,2 g β-Diketon 9o wurden in wenig Äther gelöst und unter Rühren 15 ml ätherische Diazomethanlösung zugegeben, wobei sofort eine starke Stickstoffentwicklung einsetzte. Nach einer Stunde wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand in einem Methanol/Wasser-Gemisch aufgenommen. Beim Reiben und Kühlen fiel der Enoläther 15 aus.

Umkristallisation aus wässrigem Äthanol ergab weiße Kristalle vom Fp 161 - 162°.

Die Substanz erwies sich aufgrund von Mischschmp. und IR-Spektrum als identisch mit dem in Abschnitt II, 2 erhaltenen Ringerweiterungsprodukt aus 3,3-Diphenylindandion(1,2) und Diazomethan.

23. Versuch zur Umsetzung von 3,3-Diphenylindandion(1,2) mit ω-Diazoacetophenon

Eine Mischung aus 3 g 3,3-Diphenylindandion(1,2) und 3,5 g ω-Diazoacetophenon wurden in 25 ml abs. Äthanol und 1o ml abs. Benzol unter Zusatz von 1o Tropfen Diäthylamin acht Wochen bei Raumtemperatur stehengelassen. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und der Rückstand in 1o ml Äthanol aufgenommen. Bei Zugabe von etwas Wasser sowie starkem Kühlen und Reiben schieden sich 2,5 g orangefarbene Kristalle des eingesetzten 3,3-Diphenylindandions(1,2) ab.

III. Versuche mit Triketoindan

1. Darstellung von Triketoindan (42)

1 g Ninhydrin wurde mit 1oo ml frisch destilliertem Thionylchlorid 45 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die malachitgrüne Lösung im Wasserstrahlvakuum zur Trockne eingedampft und die abgeschiedenen rotvioletten Kristalle des Triketoindans 94 im Exsikkator über NaOH getrocknet.

Ausbeute: quantitativ

Fp: 255° (Lit. (42): 255°)

2. Umsetzung von Triketoindan 94 mit Diazoessigester unter Zusatz von Triäthylamin zum 2-Äthoxycarbonyl-3-hydroxy-naphthochinon(1,4) 95

3,2 g Triketoindan (o,o2 Mol) wurden in 3o ml abs. Äther suspendiert und 4,5 g Diazoessigester (o,o4 Mol) sowie 1o Tropfen Triäthylamin hinzugefügt. Nach etwa fünf Tagen hatte sich die violette Ausgangssubstanz unter langsamer Stickstoffentwicklung und Dunkelfärbung gelöst. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgesaugt, das braungelbe Öl in 3o ml Methanol aufgenommen (mit methanolischer $FeCl_3$-lösung rote Farbreaktion) und mit 5o ml 25 %iger Salzsäure versetzt. Unter Stickstoffentwicklung begann allmählich die Ausscheidung gelber Kristalle, deren Menge durch längeres starkes Kühlen vermehrt werden konnte.

Aus Äthanol bräunlichgelbe Kristalle vom Fp 1o9°
(Lit. (5): 1o9 - 11o°).

Ausbeute: 3,9 g (79 % d.Th.)

Die Verbindung gab eine rote $FeCl_3$-Reaktion.

$C_{13}H_{1o}O_5$	(246,22)	Ber.	C 63,42	H 4,o6
		Gef.	C 63,2	H 4,o4

3. Umsetzung von 2-Äthoxycarbonyl-3-hydroxy-naphthochinon(1,4) 95 mit Acetanhydrid zu 98

1 g Ester 95 wurde mit 15 ml Acetanhydrid und einer Spatelspitze Na-acetat versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Eingießen in Wasser schieden sich 1,1 g (94 % d.Th.) des Acetylderivates ab.

Aus Äthanol lange gelbe Nadeln vom Fp 88 - 89°.

$C_{15}H_{12}O_6$	(288,26)	Ber.	C 62,5o	H 4,19
		Gef.	C 62,3	H 4,12

4. Umsetzung von 2-Äthoxycarbonyl-3-hydroxy-naphthochinon(1,4) 95 mit o-Phenylendiamin zu 99

1 g Ester 95 wurde in 2o ml Äthanol gelöst und 1,2 g in wenig Äthanol gelösten o-Phenylendiamin zugegeben. Die Mischung wurde vier Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abkühlen der Lösung schieden sich 1,1 g (96 % d.Th.) eines roten Produktes ab.

Aus Äthanol orangefarbene kristalle vom Fp 119 - 12o°.

Die Verbindung gab eine rotbraune $FeCl_3$-Reaktion.

$C_{19}H_{14}N_2O_3$	(318,34)	Ber.	C 71,68	H 4,43	N 8,8o
		Gef.	C 71,2	H 4,35	N 8,8

5. Verseifung und Decarboxylierung von 2-Äthoxycarbonyl-3-hydroxy-naphthochinon(1,4) 95 zu 1oo

1,5 g Ester wurden mit 4o ml 5 %iger Natronlauge vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurde mit verd. HCl angesäuert, wobei sich o,75 g (7o % d.Th.) Verseifungsprodukt 1oo abschieden.

Aus wässrigem Äthanol gelbe Kristalle vom Fp 19o°
(Lit. (5): 192°).

$C_{1o}H_6O_3$	(174,16)	Ber.	C 68,96	H 3,47
		Gef.	C 68,5	H 3,41

6. Versuch zur Umsetzung von Triketoindan 94 mit Diazoessigester in Methanol unter Zusatz von Cu-pulver

1,7 g Triketoindan 94 wurden in 2o ml abs. Benzol suspendiert und eine Spatelspitze Cu-pulver hinzugefügt. Unter Rühren wurde eine Lösung von 1,7 g Diazoessigester in 3o ml Methanol zugetropft. Die sofort einsetzende Stickstoffentwicklung war nach 3o Minuten beendet. Nach Absaugen des Lösungsmittels wurde der Rückstand dreimal mit je 5o ml Äther extrahiert, der Äther über Na_2SO_4 getrocknet und dann größtenteils abgesaugt. Bei Zugabe von Petroläther fiel ein weißer Niederschlag aus, der sich als Hydrat oder Halbketal von Triketoindan erwies.

Die weiße Verbindung wurde bei 12o° violett und schmolz bei 245 - 25o°. Das violette Produkt zeigte sich aufgrund des Mischschmp. als identisch mit dem unter Abschnitt III, 1 erhaltenen Triketoindan.

7. Umsetzung von Triketoindan 94 mit ω-Diazoacetophenon unter Zusatz von Triäthylamin zu 2-Benzoyl-3-hydroxy-naphthochinon(1,4) 1o1

1,6 g Triketoindan 94 (o,o1 Mol) wurden in 1o ml abs. Äther suspendiert und 3 g ω-Diazoacetophenon (o,o2 Mol) sowie 1o Tropfen Triäthylamin zugegeben. Unter langsamer Stickstoffentwicklung und Dunkelfärbung ging die Ausgangssubstanz allmählich in Lösung. Nach fünf Tagen wurde der Äther abgedampft, der Rückstand in 2o ml Methanol aufgenommen und 4o ml 2o %ige Salzsäure hinzugefügt. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur hatte sich 1o1 als gelbes Produkt abgeschieden.

Aus Benzol/Petroläther gelbe Kristalle vom Fp 159 - 16o° (Lit. (46): 162 - 164°).

Die Substanz gab eine rötlichbraune $FeCl_3$-Reaktion.

Ausbeute: 1,5 g (54 % d.Th.)

$C_{17}H_{1o}O_4$	(278,27)	Ber.	C 73,37	H 3,62
		Gef.	C 73,5	H 3,65

8. Umsetzung von 2-Benzoyl-3-hydroxy-naphthochinon(1,4) 1o1 mit Acetanhydrid zu 1o2

o,5 g 2-Benzoyl-3-hydroxy-naphthochinon(1,4) 1o1 wurden mit 1o ml Acetanhydrid unter Zusatz einer Spatelspitze Na-acetat eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Eingießen in Wasser und Hydrolyse des überschüssigen Acetanhydrids erhielt man o,55 g (95 % d.Th.) hellbeige Nädelchen (aus Methanol/Wasser) vom Fp 142 - 143° (Lit. (47): 146°).

$C_{19}H_{12}O_5$	(32o,3)	Ber.	C 71,24	H 3,77
		Gef.	C 7o,9	H 3,75

F. VERZEICHNIS NEUER VERBINDUNGEN

Folgende während dieser Arbeit hergestellte Verbindungen wurden in der chemischen Literatur noch nicht beschrieben:

Nr.	Verbindung	Summenformel	Fp	Seite
15	3-Oxo-1-methoxy-4,4-diphenyl-3,4-dihydronaphthalin	$C_{23}H_{18}O_2$	161°-162°	76
25	2-Diazo-4,4-dimethyl-tetralindion(1,3)	$C_{12}H_{10}N_2O_2$	107°-108°	66
26	4,4,4',4'-Tetramethyl-2,2'-azo-tetralindion(1,3)	$C_{34}H_{22}N_2O_4$	226°	66
30	1,4,4-Trimethyl-tetralindion(2,3)	$C_{13}H_{14}O_2$	91°- 92°	67
31	3-Oxo-1-acetoxy-4,4-dimethyl-2-phenyl-3,4-dihydronaphthalin	$C_{20}H_{18}O_3$	157°	70
32	3-Oxo-1-methoxy-4,4-dimethyl-2-phenyl-3,4-dihydronaphthalin	$C_{19}H_{18}O_2$	124°-125°	70
33	4,4-Dimethyl-2-phenyl-tetralindion(1,3)	$C_{18}H_{16}O_2$	140°	68
35	3-Oxo-2-methoxy-4,4-dimethyl-1-phenyl-3,4-dihydronaphthalin	$C_{19}H_{18}O_2$	149°-150°	72
39	3-Methyl-3-(2'-carboxyphenyl)-1-phenyl-butandion(1,2)-p-nitro-phenylhydrazon(1) oder das Isomere 38	$C_{24}H_{21}N_3O_5$	210°	71

Nr.	Verbindung	Summenformel	Fp	Seite
42	2-Benzoyl-4,4-dimethyl-tetralindion(1,3)	$C_{19}H_{16}O_3$	87° - 88°	72
45	2-Benzoyl-3-oxo-1-methoxy-4,4-dimethyl-3,4-dihydronaphthalin	$C_{20}H_{18}O_3$	124°	73
52	3-Oxo-1,1'-epoxy-1-methyl-4,4-diphenyl-tetralin	$C_{23}H_{18}O_2$	181° -182°	76
54	1-Methyl-4,4-diphenyl-1,3-dihydroxy-tetralin	$C_{23}H_{22}O_2$	167° -169°	77
59	3-Oxo-1-acetoxymethyl-1-hydroxy-4,4-diphenyl-tetralin	$C_{25}H_{22}O_4$	133° -135°	78
61	1-Chlormethyl-3-oxo-1-hydroxy-4,4-diphenyl-tetralin	$C_{23}H_{19}ClO_2$	137° -138°	77
62	6-Äthoxy-6-hydroxy-2,2-diphenyl-3,4-benzo-cyclohepten(3)-on(1)	$C_{25}H_{24}O_3$	161° -162°	78
63	6,6-Diäthoxy-2,2-diphenyl-3,4-benzo-cyclohepten(3)-on(1)	$C_{27}H_{28}O_3$	132° -133°	78
71	4,4-Diphenyl-tetralindion(2,3)	$C_{22}H_{16}O_2$	174°	79
72	3-Oxo-2-methoxy-4,4-diphenyl-3,4-dihydro-naphthalin	$C_{23}H_{18}O_2$	189°	81
73	3-Oxo-2-acetoxy-4,4-diphenyl-3,4-dihydro-naphthalin	$C_{24}H_{18}O_3$	192°	80

Nr.	Verbindung	Summenformel	Fp	Seite
74	1,1[1]-Epoxy-1-methyl-3,3-diphenyl-indanon(2)	$C_{22}H_{16}O_2$	143°	81
79	1-Acetylmethyl-1-hydroxy-3,3-diphenyl-indanon(2)	$C_{24}H_{20}O_3$	146 -147°	82
8o	1-Benzoylmethyl-1-hydroxy-3,3-diphenyl-indanon(2)	$C_{29}H_{22}O_3$	159°	82
81	1-Benzoylmethylen-3,3-diphenyl-indanon(2)	$C_{29}H_{20}O_2$	169°	82
82	1-(Äthoxycarbonyl-diazomethyl)-1-hydroxy-3,3-diphenyl-indanon(2)	$C_{25}H_{20}N_2O_4$	122°	84
83	1-(Äthoxycarbonyl-diazomethyl)-1-methoxy-3,3-diphenyl-indanon(2)	$C_{26}H_{22}N_2O_4$	91°	85
84	2-Äthoxycarbonyl-4,4-diphenyl-tetralindion(1,3)	$C_{25}H_{20}O_4$	114 -115°	85
85	2-Äthoxycarbonyl-3-oxo-1-methoxy-4,4-diphenyl-3,4-dihydronaphthalin	$C_{26}H_{22}O_4$	193°	86
86	2-Äthoxycarbonyl-3-oxo-1-acetoxy-4,4-diphenyl-3,4-dihydronaphthalin	$C_{27}H_{22}O_5$	148°	86
9o	4,4-Diphenyl-tetralindion(1,3) · 2 H_2O	$C_{22}H_{20}O_4$	193°	87
91	4,4-Diphenyl-tetralintrion(1,2,3)-2-p-nitrophenylhydrazon	$C_{28}H_{19}N_3O_4$	294 -295°	87

Nr.	Verbindung	Summenformel	Fp	Seite
98	2-Äthoxycarbonyl-3-acetoxy-naphthochinon(1,4)	$C_{15}H_{12}O_6$	88 -89°	9o
99	1-Äthoxycarbonyl-2-oxo-3,4-benzo-1,2-dihydro-phenazin	$C_{19}H_{14}N_2O_3$	119 -12o°	9o

G. LITERATURVERZEICHNIS

(1)	F. Arndt u. B. Eistert	Ber.dtsch.chem.Ges. 68, 196 (1935)
(2)	M. El-Chahawi	Dissertation Saarbrücken (1966)
(3)	I. Mußler	Diplomarbeit Saarbrücken (1966)
(4)	H. K. Witzmann	Diplomarbeit Saarbrücken (1965)
(5)	B. Eistert u. R. Müller	Chem.Ber. 92, 2o73 (1959)
(6)	C.F. Koelsch u. C.D. Le Claire	J.Org.Chem. 6, 516 (1941)
(7)	R. Müller	Dissertation Saarbrücken (1961)
(8)	N.H. Cromwell, H.H. Eby u. D.B. Capps	J.Amer.chem.Soc. 73, 1231 (1951)
(9)	N.H. Cromwell u. R.D. Campbell	J.Org.Chem. 22, 523 (1957)
(1o)	G. Wittig u. H. Heyn	Chem. Ber. 97, 16o9 (1964)
(11)	C.D. Gutsche	Org. Reac. VIII, S. 364 (1954)
(12)	H. Barbier	Helv.Chim.Acta 23, 523 (194o)
(13)	M. Regitz u. D. Stadler	Liebigs Ann.Chem. 687, 214 (1965)
(14)	M. Regitz	Liebigs Ann.Chem. 676, 1o1 (1964)
(15)	M. Regitz u. G. Heck	Chem.Ber. 97, 1482 (1964)

(16) H. Schwall — Dissertation Saarbrücken (1966)

(17) A.F. Mac Kay, W.L. Ott, G.W. Taylor, M.N. Buchmann u. J.F. Crooker — Canad.J.Res. 28, 686 (1950)

(18) F.R. Japp u. F. Klingemann — Ber.dtsch.chem.Ges. 20, 2942, 3284, 3398 (1887)

(19) F.R. Japp u. F. Klingemann — Liebigs Ann.Chem. 247, 218 (1888)

(20) F. Arndt u. J. Amende — Ber.dtsch.chem.Ges. 61, 1123 (1928)

(21) E. Bergmann u. H. Weiß — Liebigs Ann.chem. 480, 57 (1930)

(22) G.F. Bettinetti — Gazz.Chim.Ital. 96, 965 (1966)

(23) B. Eistert, R. Wollheim, G. Fink, H. Minas u. L. Klein — Chem.Ber. 101, 84 (1968)

(24) O. Bayer — Houben-Weyl Band 8, S. 432, 4. Auflage, G.Thieme Verlag, Stuttgart (1952)

(25) B. Eistert u. K. Schank — Chem.Ber. 96, 2304 (1963)

(26) B. Eistert u. M. El-Chahawi — Liebigs Ann.Chem. 703, 104 (1967)

(27) B. Eistert u. W. Mennicke — Chem.Ber. 100, 3495 (1967)

(28) R.E. Bowman, A. Campbell u. W.R.N. Williamson — J.Chem.Soc. (London) 1964, 3846

(29) L. Capuano — Chem.Ber. 98, 3659 (1965)

(3o)	N. Mecke	Dissertation Saarbrücken (1967)
(31)	J. Grammel	Diplomarbeit Saarbrücken (1967)
(32)	B. Eistert u. E.A. Hackmann	Liebigs Ann. Chem. 657, 12o (1962)
(33)	H. Meerwein u. W. Burneleit	Ber.dtsch.Chem.Ges. 61, 184o (1928)
(34)	H.G. Lindwall u. J.S. Maclennan	J.Amer.Chem.Soc. 54, 4739 (1932)
(35)	F. Braude u. H.G. Lindwall	J. Amer.Chem.Soc. 55, 325 (1933)
(36)	G. Borggrefe	Dissertation Saarbrücken (1967)
(37)	P. Yates	J.Amer.Chem.Soc. 74, 5376 (1952)
(38)	B. Eistert u. H. Selzer	Chem.Ber. 96, 314 (1963)
(39)	E. Müller, M. Bauer u. W. Rundel	Tetrahettron Letters Nr. 13, 3o (196o)
(4o)	E. Müller, M. Bauer u. W. Rundel	Z. Naturforsch. 15 b, 268 (196o)
(41)	B. Eistert u. F. Geiss	Tetrahedron 7, 1 (1959)
(42)	A. Schönberg u. R. Moubasher	J.Chem.Soc. (London) 1943, 72
(43)	W. Eifler	Dissertation Saarbrücken (1964)
(44)	L.F. Fieser	J.Amer.Chem.Soc. 48, 2933 (1926)

(45) G. Tommasini — Gazz.Chim.Ital. 5o I, 263 (192o)

(46) M. Ettlinger — J.Amer.Chem.Soc. 72, 3666 (195o)

(47) O. Dischendorfer, K. Lercher u. J. Marek — Monatsh. 8o, 333 (1949)

(48) B. Eistert u. H. Selzer — unveröffentlicht

(49) W. Walisch — Chem.Ber. 94, 2314 (1961)

Die CHN-Mikroanalysen wurden von Herrn Dipl.-Chem. G. Humme und Herrn Dipl.-Chem. K. Schäfer nach dem Walisch-Verfahren (49) ausgeführt.

Die Halogenanalysen führte Herr Dipl.-Chem. O. Jaenicke aus.

Die IR-Spektren wurden von Herrn Dr. H.G. Hahn und Herrn J. Müller mit dem Gerät IR 4 der Firma Beckmann aufgenommen.

Die NMR-Spektren wurden von Herrn Dipl.-Chem. L. Schrader mit dem Gerät Varian Model A 60 gemessen.

Herrn Dr. H. Dürr danke ich für die Diskussion der NMR-Spektren.

Geschäfts-, Werbe- und Privat-Drucksachen

ROTAPRINT-OFFSET-DRUCKEREI
6602 DUDWEILER
Scheidter Straße 26 Telefon Amt Sulzbach 7 32 84

Spezialgebiet: Druck von Dissertationen